Untersuchungen an ternären Iridiumoxiden

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Renate Kornelson
aus Wien

1968

9802

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547604_0044

Untersuchungen an ternären Iridiumoxiden

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Renate Kornelson
aus Wien

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung : 11. Juli 1968

Dekan : Professor Dr. H. Blume

1. Berichterstatter : Professor Dr. W. Rüdorff

2. Berichterstatter : Professor Dr. H. Dachs

Meinem hochverehrten Lehrer ,

Herrn Professor Dr. Walter Rüdorff ,

möchte ich für die mir stets erwiesene Unterstützung und wohlwollende Förderung während der Durchführung dieser Arbeit aufrichtig danken.

Herrn Dozent Dr. Dietrich Babel
danke ich für seine wertvolle Hilfe bei der Strukturuntersuchung.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A.	EINLEITUNG	6
B.	ALLGEMEINER TEIL	1o
I.	Darstellung, Analyse und Indizierung der Verbindungen	1o
1.	Allgemeines über die Darstellung und Analyse der Präparate sowie über die röntgenographischen Untersuchungsmethoden	1o
2.	Li_8IrO_6 und die isotypen Verbindungen Li_8SnO_6 und Li_8PbO_6	1o
	a) Darstellung	11
	b) Struktur von Li_8IrO_6	12
3.	Erdalkali-Iridiumverbindungen	17
	a) Ca_2IrO_4	17
	b) $CaIrO_3$	19
	c) $SrIrO_3$	2o
	d) $BaIrO_3$	21
	e) Ba_2IrO_4 und $Ba_2IrO_{4,5}$	22
	f) Sr_3IrO_6 und Ba_3IrO_6	26
4.	Erdalkali-Rhodiumverbindungen	27
	a) Ba_2RhO_4	27
	b) $BaRhO_3$	28
5.	Vergleich der Verbindungen $BaMeO_3$ mit Me = Ti, Ru, Ir, Rh	29
6.	Verbindungen Ba_2SEIrO_6 mit Ba_2CaWO_6-Struktur	33
7.	Blei-Iridium- und Blei-Rutheniumoxid	34
	a) Darstellung	35
	b) Analyse	36
	c) Leitfähigkeit von $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ und $Pb_2Ru_2O_{6,7}$	4o
8.	Die Systeme Bi_2O_3-IrO_2 und Bi_2O_3-RuO_2	4o

Seite

a) Bi_2O_3-IrO_2 4o

b) Bi_2O_3-RuO_2 44

9. Zur Stabilität der Pyrochlorstruktur und Diskussion der Strukturen der Blei- und Wismut-Iridium- und Rutheniumverbindungen 45

1o. Versuche zur Darstellung weiterer ternärer Oxide mit Iridiumdioxid 48

a) Oxide zweiwertiger Metalle 48

b) MoO_3 und WO_3 48

II. Röntgenographische Strukturuntersuchung von Ca_2IrO_4 49

1. Züchtung der Einkristalle 49

2. Röntgenographische Untersuchungen 49

3. Bestimmung der Elementarzelle 5o

4. Bestimmung der Raumgruppe 5o

5. Patterson-Synthese 51

6. Berechnung der Struktur, Fouriersynthese 53

7. Diskussion der Struktur 58

III. Magnetische Untersuchungen an ternären und quaternären Iridiumoxiden sowie einigen ternären Ruthenium- und Rhodiumoxiden 61

1. Allgemeines über den Magnetismus von Elementen der 2. und 3. Uebergangsreihe mit besonderer Berücksichtigung der Platinmetalle 61

2. Ergebnisse der magnetischen Messungen 66

3. Diskussion der Ergebnisse 71

a) Li_8IrO_6 72

b) Ca_2IrO_4, Sr_2IrO_4 und Ba_2IrO_4 72

c) $CaIrO_3$, $SrIrO_3$ und $BaIrO_3$ 74

d) $Ba_2LaIrO_{5,5}$, Ba_2CeIrO_6 78

e) $Bi_2Ir_2O_7$ und $Bi_2Ru_2O_7$ 79

f) $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ 8o

g) Sr_3IrO_6 und Ba_3IrO_6 81

Seite

h) $Ba_2IrO_{4,5}$ 82

i) Rhodiumverbindungen: $BaRhO_3$ und Ba_2RhO_4 82

IV. Leitfähigkeitsmessungen 83

1. $Pb_2Ir_2O_{6,7}$, $Pb_2Ru_2O_{6+x}$ 84

2. Li_8IrO_6 , Ba_2IrO_4 , Ba_2IrO_4 , Ba_2RhO_4 , $BaRhO_3$ 84

C. EXPERIMENTELLER TEIL 87

I. Ausgangsverbindungen 87

II. Analyse der Verbindungen 87

1. Erdalkaliiridate und -Rhodate 87

2. $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ 88

3. IrO_2-Bi_2O_3 9o

III. Dichtebestimmung 9o

IV. Magnetische Messungen 91

1. Durchführung der Messungen 91

2. Meßergebnisse 94

V. Leitfähigkeitsmessungen 1o1

D. LITERATURVERZEICHNIS 1o4

A. EINLEITUNG

Ueber ternäre Oxide der Platinmetalle Iridium, Rhodium und Ruthenium sind in den letzten Jahren mehrere Publikationen von Katz und Ward[1-5] sowie von Scholder[6-9] erschienen. Auch im Tübinger Laboratorium sind Untersuchungen auf diesem Gebiet angelaufen und Babel und Rodi[10,11] haben im Calcium-Iridium(IV)-oxid $CaIrO_3$ eine neue Verbindung mit einem bisher nicht bekannten Strukturtyp aufgefunden.

Eine Zusammenstellung der bei Beginn dieser Arbeit bekannten ternären Oxide von Ir, Rh und Ru findet sich in der nachfolgenden Tabelle 1.

Tabelle 1 Bisher bekannte ternäre Oxide von Iridium, Rhodium und Ruthenium.

	Iridium		
Oxydationsstufe	+ 4	+ 5	+ 6
	Li_2IrO_3 [12]	Li_3IrO_4 [14]	Sr_3IrO_6 [7]
	Li_8IrO_6 [6]	$Ba_2IrO_{4,5}$ [7]	Ba_3IrO_6 [7]
	Na_2IrO_3 [12]	$Pb_2Ir_2O_7$ [2]	
	$CaIrO_3$ [10]		
	$SrIrO_3$ [7,11]		
	Sr_2IrO_4 [1]		
	Sr_4IrO_6 [2,3]		
	$BaIrO_3$ [4,6]		
	Ba_2IrO_4 [7]		
	$SE_2Ir_2O_7$ (SE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb)[13]		

Fortsetzung von Tabelle 1

Rhodium

Oxydationsstufe	+ 3	+ 4	+ 5
	Spinelle (Me = Be, Mg, Ca, Zn)[15, 16]	Li_2RhO_3 [12]	$Ba_3RhO_{5,5}$ [7]
	$LiRhO_2$ [12]	$SrRhO_3$ [7]	
	$NaRhO_2$ [12]	Sr_2RhO_4 [2]	
		Sr_4RhO_6 [2, 7]	
		$BaRhO_3$ [7]	
		Ba_2RhO_4 [7]	

Ruthenium

Oxydationsstufe	+ 4	+ 5
	Li_2RuO_3 [9]	Li_3RuO_4 [9]
	Na_2RuO_3 [9]	Li_7RuO_6 [9]
	Na_4RuO_4 [9]	Na_3RuO_4
	$CaRuO_3$ [2]	$Sr_3RuO_{5,5}$ [7]
	$SrRuO_3$ [2]	$Ba_3RuO_{5,5}$ [7]
	Sr_2RuO_4 [2]	$Pb_2Ru_2O_7$ [2]
	$BaRuO_3$ [2]	
	$SE_2Ru_2O_7$ (SE= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb) [17]	

Oxydations-Stufe	+ 6	+ 7
	Na_2RuO_4 [18]	$KRuO_4$ [18]
	$K_2RuO_4 \cdot H_2O$ [18]	$NaRuO_4 \cdot H_2O$ [18]
	$BaRuO_4 \cdot H_2O$ [18]	

An quaternären Oxiden wurden von Seubert die beiden Verbindungsreihen Ba_2SEIrO_6 und Ba_2SERuO_6 (SE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) gefunden, die in der vom Ba_2CaWO_6 her bekannten Struktur kristallisieren[7].
Ein großer Teil dieser Verbindungen ist durch analytische und röntgenographische Untersuchungen einwandfrei charakterisiert, in einzelnen Fällen sind auch die Kristallstrukturen bestimmt worden. Aber für einige Verbindungen liegen nur unvollständige Angaben vor, so daß ihre Existenz bzw. Zusammensetzung nicht genügend gesichert ist. Dies gilt insbesondere für die Ir(V)-Verbindungen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Kenntnis über die ternären Iridiumoxide zu erweitern und zu vertiefen. Ruthenium- und Rhodiumverbindungen wurden in die Untersuchungen nur insoweit mit einbezogen, als durch einen Vergleich mit analogen Iridium-Verbindungen eventuell weitere Schlüsse auf die Konstitution und die Struktur der Verbindungen des betreffenden Typs zu erwarten waren.
Besonderes Interesse galt dem magnetischen Verhalten der Verbindungen. Iridium(IV) mit der Elektronenkonfiguration $5d^5$ zeigt in dem im Rutilgitter kristallisierenden IrO_2 nicht den zu erwartenden temperaturabhängigen Paramagnetismus, sondern nur eine sehr niedrige und zudem praktisch temperaturunabhängige Suszeptibilität. Außerdem besitzt IrO_2 metallische Leitfähigkeit, was auf eine partielle Delokalisierung des einen 5d-Elektrons hinweist. Um den Magnetismus des Ir(IV)-Ions in oxydischen Verbindungen bei hoher diamagnetischer Verdünnung zu bestimmen lag es nahe, Mischkristallreihen zwischen IrO_2 und den diamagnetischen, im gleichen Gitter kristallisierenden Oxiden TiO_2 oder SnO_2 zur Untersuchung heranzuziehen. Versuche in dieser Richtung waren jedoch erfolglos, weil das metallische IrO_2 mit den beiden nicht leitenden Oxiden keine Mischkristalle bildet, wie Rodi für TiO_2 und die Verfasserin in ihrer Diplomarbeit für SnO_2 zeigen konnten und wie es auch von anderer Seite inzwischen bestätigt wurde[19].

Rodi hat schon an einigen ternären Iridium(IV)-oxiden magnetische Messungen durchgeführt und dabei gefunden, daß in sehr iridiumarmen Verbindungen wie Sr_4IrO_6 das Ir(IV) annähernd normales Verhalten zeigt. Es war wünschenswert, die magnetischen Untersuchungen noch auf weitere Iridium(IV)-Sauerstoffverbindungen auszudehnen, um zu einer gesicherten Kenntnis des magnetischen Verhaltens des Ir(IV) zu gelangen, die es dann erlaubt, für Verbindungen mit unbekannter Konstitution Aussagen über die Oxydationsstufe des Iridiums zu machen. Es sei vorweggenommen, daß dieses Ziel nicht vollständig erreicht werden konnte, da in den ternären Oxiden sehr starke und von Verbindung zu Verbindung anscheinend auch verschiedenartige Wechselwirkungen zwischen den Ir(IV)-Ionen auftreten können, zu deren Deutung aber erst die genaue Kenntnis der Kristallstrukturen notwendig ist.

Die magnetischen Untersuchungen wurden auch auf die ternären Verbindungen mit Ir(V) und Ir(VI) ausgedehnt, über deren Magnetismus bisher noch keine Daten vorliegen.

Im ersten Teil der Arbeit wird über die Darstellung und Untersuchung schon bekannter und auch einiger neuer ternärer und quaternärer Iridiumoxide berichtet. Der zweite Teil bringt eine ausführliche Strukturbestimmung an der hier neu aufgefundenen Calciumiridiumverbindung Ca_2IrO_4. Im dritten Teil werden die Ergebnisse der magnetischen Messungen an den untersuchten Verbindungen zusammenhängend behandelt.

B. ALLGEMEINER TEIL

I. Darstellung, Analyse und Indizierung der Verbindungen

1. Allgemeines über die Darstellung und Analyse der Präparate sowie über die röntgenographischen Untersuchungsmethoden

Die Präparate wurden durch Festkörperreaktionen bei Temperaturen zwischen 6oo und 13oo°C dargestellt. Dazu wurden die in einer Achatreibschale innig vermischten Ausgangskomponenten in Korundschiffchen oder -tiegeln entweder an der Luft oder im Sauerstoff- bzw. Stickstoffstrom erhitzt. Meistens war zur vollständigen Umsetzung ein mehrmaliges Verreiben und erneutes Glühen der Probe notwendig. Einige der Präparate wurden auch in evakuierten Quarzampullen mit oder ohne Korundeinsatz dargestellt, um eine etwaige Verflüchtigung einzelner Komponenten zu verhindern.
Zur Analyse wurden die Verbindungen im H_2-Strom reduziert und das Edelmetall nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure direkt gewogen. Im Filtrat wurde die zweite Komponente maßanalytisch oder gravimetrisch bestimmt.
Der Reaktionsverlauf und die Reinheit der Endprodukte wurden röntgenographisch kontrolliert. Die Diagramme wurden mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung aufgenommen. Zur Registrierung diente ein Zählrohrgoniometer in Verbindung mit dem Kristalloflex IV der Firma Siemens. In einzelnen Fällen wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt.

2. Li_8IrO_6 und die isotypen Verbindungen Li_8SnO_6 und Li_8PbO_6

Aus der Gruppe der Alkaliiridium(IV)-oxide sind Li_2IrO_3 und Na_2IrO_3 genau bekannt. Die Verbindungen kristallisieren rhombisch im Lithiumstannattyp mit folgenden Gitterkonstanten:

	a [Å]	b [Å]	c [Å]
Li_2IrO_3	5,15	8,88	28,96
Na_2IrO_3	5,39	9,33	31,59

R. Scholder und G. Riess [6, 8] beschreiben noch eine weitere Verbindung Li_8IrO_6, die in einem Typ Li_8MeO_6 kristallisiert, von dem es zahlreiche Vertreter gibt (Me = Ir, Pb, Sn, Zr, Pt, Hf, Ce, Pr, Tb [8]).

In Li_8IrO_6 liegt Ir(IV) in starker diamagnetischer Verdünnung vor, weshalb eine magnetische Untersuchung interessant erschien. Ferner sollte das Röntgendiagramm in Analogie zu den isotypen Verbindungen Li_8SnO_6 und Li_8PbO_6 indiziert werden, die als hexagonal bzw. rhomboedrisch beschrieben werden [2o, 21]. Aus diesen Gründen wurden Li_8IrO_6 und als Vergleichssubstanzen auch Li_8SnO_6 sowie Li_8PbO_6 dargestellt.

a) Darstellung

Zur Darstellung von Li_8IrO_6 wurden berechnete Mengen von Li_2O und IrO_2 in einer Quarzampulle mit Korundeinsatz im Vakuum 3o Stunden bei 7oo °C geglüht. Es entstand ein braunschwarzes Pulver, das sich bei längerem Aufbewahren an der Luft zersetzt. In Wasser hydrolysiert die Verbindung sofort. Versuche, Li_8IrO_6 aus Li_2CO_3 und IrO_2 im Sauerstoffstrom darzustellen, ergaben merkwürdigerweise stets nur Li_2IrO_3.

Li_8SnO_6 wurde durch Umsetzung von Li_2O und SnO_2 im Verhältnis 8:1 im Sauerstoffstrom bei 7oo °C nach 7 Stunden erhalten. Die rein weiße Verbindung ist von allen drei Verbindungen am leichtesten zu erhalten. Versuche, von Li_2CO_3 statt von Li_2O auszugehen, schlugen auch hier fehl.

Li_8PbO_6 wurde durch zweistündiges Erhitzen von 4 Li_2O und 1 PbO auf 6oo °C im sorgfältig getrockneten O_2-Strom dargestellt. Die Substanz ist in der Literatur als rein weiß beschrieben, konnte aber nur mit leicht gelblicher Farbe erhalten werden. Auf der Zählrohr-

aufnahme eines solchen gelblichen Präparats waren aber weder Li_2PbO_3 noch Li_4PbO_4 zu sehen, die beide intensiv gelb sind. Die Verunreinigung dürfte daher minimal sein.

b) Struktur von Li_8IrO_6

Die hexagonale Indizierung von Li_8IrO_6 (s. Tabb. 2) gelang mit Gitterkonstanten, die denen von Li_8SnO_6 sehr ähnlich sind. Li_8PbO_6 konnte auf die gleiche Weise ebenfalls hexagonal indiziert werden:

	a [Å]	c [Å]	c/a
Li_8IrO_6	5,39	14,95	2,78
Li_8SnO_6	5,45 (5,46$_4$)	15,29 (15,26$_7$)	2,81 (2,79)
Li_8PbO_6	5,52	15,6o	2,82

Die eingeklammerten Werte für Li_8SnO_6 wurden von Trömel [2o] angegeben. Die Abmessungen der Elementarzelle nehmen in gleicher Weise wie die Ionenradien von Ir über Sn zu Pb zu (Ionenradien nach Ahrens Ir(IV) = o,68 , Sn(IV) = o,71 , Pb(IV) = o,84 Å).

Tabelle 2 Zählrohraufnahme von Li_8IrO_6

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung:
hexagonal , a = 5,39 Å
c = 14,95 Å
c/a = 2,78

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ gef.	ber.	hkl
m	8,88	23,8	23,8	oo3
st	9,95	29,9	29,9	1o1
st	11,21	37,8	37,8	1o2
m	15,3o	69,6	69,5	1o4
ss	16,6o	81,6	81,6	11o
s	16,81	83,6	84,3	111
s	17,75	92,9	93,2	1o5
m-st	18,92	1o5,1	1o5,4	113
s	19,5o	111,4	111,5	2o1
s	2o,21	119,3	119,4	2o2

Fortsetzung von Tabelle 2

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta . 10^3$ ber.	hkl
s-m	2o,4o	121,5	121,4	1o6
ss	22,85	15o,8	151,1	2o4
ss	23,28	156,2	156,7	1o7
s-m	24,8o	175,7	175,o	2o5
s	26,o5	192,8	192,7	211
s	26,27	195,9	196,3	1o8
s	26,6o	2oo,5	2oo,6	212
s	29,16	237,5	238,3	2o7
m	29,62	244,3	244,3	3oo
s-m	3o,4o	256,1	256,o	215
s-m	31,3o	269,9	268,1	3o3
s	31,75	276,9	277,8	2o8

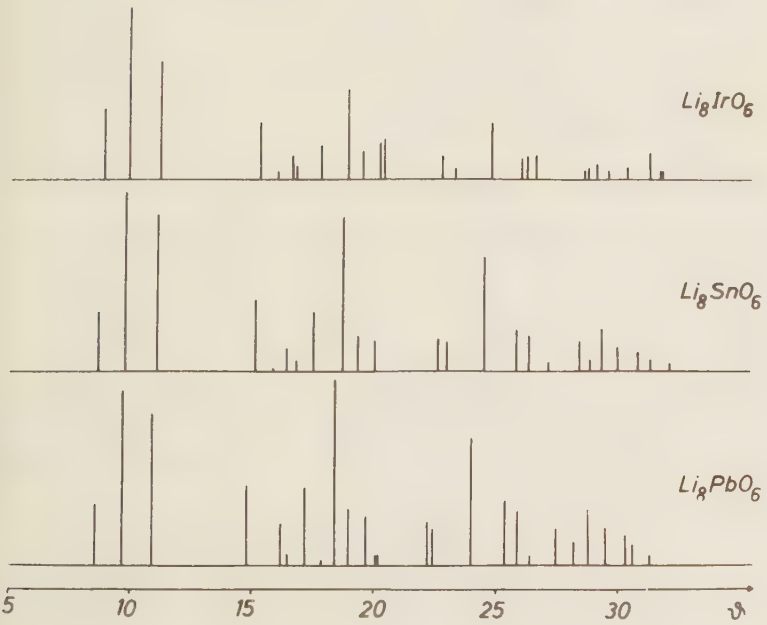


Abbildung 1 : Strichdiagramme von Li_8IrO_6, Li_8SnO_6 und Li_8PbO_6

Die pyknometrischen Dichten stimmen mit den für drei Formeleinheiten pro Elementarzelle berechneten Röntgendichten ausgezeichnet überein. In Tabb. 3 sind zusätzlich noch mit $\varrho_{Molvol.}$ bezeichnete Dichten angegeben, die sich aus dem Quotienten der Summe der Molvolumina der Komponenten (MeO_2 + Li_2O) und den Molekulargewichten ergeben. Diese Werte liegen um ca. 13 % niedriger als die Röntgendichte, woraus hervorgeht, daß die Bildung der ternären Verbindung aus den beiden Oxidkomponenten mit einer beträchtlichen Volumenkontraktion verbunden ist, die eine Stabilisierung der Verbindung bewirkt.

Tabelle 3 Dichten von Li_8MeO_6 $[g/cm^3]$

	$\varrho_{Rö.}$	$\varrho_{pyk.}$	$\varrho_{Molvol.}$
Li_8IrO_6	4,54	4,54	4,23
Li_8SnO_6	3,42	$3,41_8$	3,19
Li_8PbO_6	4,34	4,34	3,97

Aufgrund der sehr ähnlichen Gitterkonstanten der Sn-, Pb- und Ir-Verbindungen, der gleichen Indizesfolge und der fast übereinstimmenden Intensitäten ist mit Sicherheit anzunehmen, daß auch die Pb- und die Ir-Verbindung die gleiche Struktur wie Li_8SnO_6 besitzen. Die Iridium-Ionen befinden sich in Oktaederkoordination. Der nächste Ir-Ir-Abstand innerhalb der hexagonalen Ebene beträgt 5,39 Å, der Abstand zwischen 2 Ir-Atomen benachbarter Schichten 5,88 Å. Zum Vergleich sei erwähnt, daß der Ir-Ir-Abstand in Li_2IrO_3 mit 2,98 Å wesentlich kleiner ist.

Es besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen der Struktur von Li_8IrO_6 und der Struktur von Li_2IrO_3. In beiden Strukturen bilden die O-Atome eine dichteste Kugelpackung -in Li_8IrO_6 eine hexagonale, in Li_2IrO_3 eine kubische Packung. Im Li_2IrO_3 und allen anderen Verbindungen des Li_2SnO_3-Typs ist die Zahl der Kationen gleich der Zahl der Anionen. Da in einer dichtesten Packung aus

n Atomen n oktaedrische Lücken und 2n tetraedrische Lücken vorhanden sind, finden in Li_2IrO_3 die Ir- und die Li-Atome in den oktaedrischen Lücken Platz. In der Verbindung Li_8IrO_6 ist die Zahl der Kationen aber größer als die Zahl der Oktaederlücken, so daß ein Teil der kleinen Li-Atome die tetraedrischen Lücken besetzen muß.

Li_8IrO_6 besitzt eine außerordentlich geringe Leitfähigkeit. Sie beträgt bei Zimmertemperatur $\sigma \sim 4.1o^{-9}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$. Dies ist aufgrund der Struktur verständlich, da zwischen den IrO_6-Oktaedern mit einem Ir-Ir-Abstand von 5,39 Å (s. oben) ein Elektronenübergang kaum stattfinden wird.

Im Zusammenhang mit der Struktur des Li_8MeO_6-Typs soll noch folgendes erwähnt werden:

Scholder und Gläser[8] haben in einer Arbeit über Lithium- und Natriumuranate auf die Aehnlichkeit der Röntgendiagramme von Li_8MeO_6 und $Li_7Me(V)O_6$ (Me = Sb, Bi, Nb, Ta, Ru, Os, U) hingewiesen. Als Beispiel sind in Abb. 2 die Strichdiagramme von Li_8PbO_6 und Li_7UO_6 angegeben.

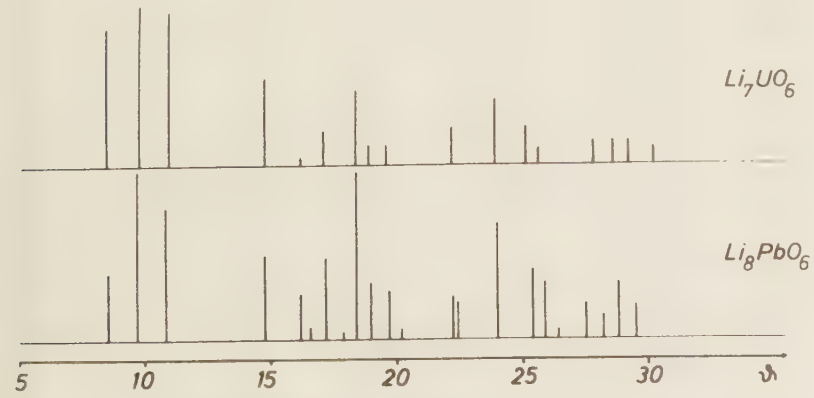


Abbildung 2 : Strichdiagramme von Li_7UO_6 und Li_8PbO_6

Eine Debye-Scherrer-Aufnahme von Li_7UO_6 [x] konnte mit ähnlicher Indizesfolge wie bei den Li_8MeO_6-Verbindungen indiziert werden (Tab. 4). Die Gitterkonstanten von Li_7UO_6 und Li_8PbO_6 unterscheiden sich nur geringfügig, was aufgrund der ähnlichen Ionenradien (Pb^{4+} : o,84 Å , U^{4+} : o,88 Å) bei gleichem Strukturtyp verständlich ist.

	a [Å]	c [Å]	c/a
Li_7UO_6	$5,55_6$	$15,44_8$	2,78
Li_8PbO_6	5,52	15,6o	2,82

Tabelle 4 Debye-Scherrer-Aufnahme von Li_7UO_6

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hexagonal , a = $5,55_6$ Å

c = $15,44_8$ Å

c/a = 2,78

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ gef.	ber.	hkl
m	8,6	22,4	22,4	oo3
m	9,8	29,o	28,2	1o1
m	11,o	36,4	36,2	1o2
m	14,9	66,1	66,5	1o4
ss	16,2	77,8	77,o	11o
s	17,1	86,5	87,o	112
st	18,4	99,6	99,4	113
s	18,9	1o4,9	1o5,3	2o1
s	19,6	112,5	112,8	2o2
m	22,2	142,8	142,6	2o4
st	24,o	165,4	165,o	2o5
m	25,1	179,9	18o,o	21o
s	25,8	189,4	19o,o	212
s-m	28,o	22o,4	219,8	214
s-m	28,8	232,1	231,5	3oo
s-m	29,4	241,o	241,5	3o2
s	3o,3	254,5	253,9	3o3
s	31,4	271,5	271,3	3o4

[x] Prof. Scholder stellte liebenswürdigerweise ein Präparat von Li_7UO_6 zur Verfügung.

...dran hat somit in dieser Verbindung die Koordinationszahl 6, ebenso wie Ir, Pb und Sn in den Li_8MeO_6-Verbindungen.

...emmler und Rüdorff[22] haben aufgrund der magnetischen Eigenschaften und des Spektrums von Li_7UO_6 für U(V) in dieser Verbindung eine oktaedrische Koordination vorausgesagt. Dies ist jetzt durch die vorstehenden Untersuchungen bestätigt worden.

Erdalkali-Iridiumverbindungen

a) Ca_2IrO_4

Rodi[11] hatte beim Glühen äquimolarer Mengen $CaCO_3$ und IrO_2 zwei Verbindungen erhalten, die sich hexagonal und rhombisch indizieren ließen. Aus einer $CaCl_2$-Schmelze ließen sich Einkristalle der rhombischen Verbindung züchten, deren Struktur von F. Rodi und D. Babel[10] aufgeklärt wurde. Die Analyse ergab die Formel $CaIrO_3$.

Da die hexagonale Verbindung aus dem gleichen Ausgangsgemisch entstanden war, lag es nahe, sie als zweite Modifikation von $CaIrO_3$ anzusehen. Dichtebestimmungen waren mit dieser Annahme jedoch nicht in Einklang zu bringen sondern deuteten auf eine andere Zusammensetzung hin.

Aus diesem Grund wurden $CaCO_3$ und IrO_2 im Verhältnis 2:1 eingewogen und einige Stunden bei 900-1000°C an der Luft erhitzt. Es fiel ein schwarzes Pulver an, dessen Zählrohrdiagramm sich entsprechend den Angaben von Rodi hexagonal indizieren ließ. Die Analyse des Präparats ergab die Formel Ca_2IrO_4 und bestätigte damit, daß es sich bei der "hexagonalen Modifikation" nicht um $CaIrO_3$ handelt.

	% Ir	% Ca
gef.	57,0 ; 57,4	23,75 ; 23,1
ber. für Ca_2IrO_4	57,13	23,83

Beim Glühen eines Gemisches äquimolarer Mengen von IrO_2 und $CaCO_3$ war nach einer Stunde ein Gemenge von hexagonalem Ca_2IrO_4

und rhombischem $CaIrO_3$ entstanden. In geringer Menge war nicht umgesetztes IrO_2 enthalten. Die Linien des Zählrohrdiagramms konnten eindeutig diesen drei Verbindungen zugeordnet werden. Erst nach längerem Erhitzen änderte sich das Verhältnis zugunsten von $CaIrO_3$, welches aber stets mit Ca_2IrO_4 verunreinigt blieb. Die Tatsache, daß beide Phasen nebeneinander auftreten, dürfte zu der Annahme geführt haben, daß es sich dabei um zwei Modifikationen der gleichen Verbindung handelt.

Die Gitterkonstanten von Ca_2IrO_4 wurden aus Zählrohraufnahmen wie folgt bestimmt (in Klammern die Werte von Rodi[10]):

$$a' = 5,44_0\ (5,44_1)\ \text{Å};\quad c' = 6,38_9\ (6,39_2)\ \text{Å};\quad c'/a' = 1,17$$

Aufgrund von Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen war eine Achsentransformation notwendig, um sämtliche Reflexe indizieren zu können:

$$a = a'\sqrt{3} = 9,42_3\ \text{Å} \qquad c = c'/2 = 3,19_5\ \text{Å}$$

Die Indizierung der Zählrohraufnahme ist aus Tabelle 5 zu entnehmen. Ueber die Strukturuntersuchung an Einkristallen wird an späterer Stelle berichtet (s. Abschnitt II).

Mit 3 Formeleinheiten pro Elementarzelle wurde eine Röntgendichte von 6,83 g/cm^3 berechnet. Die pyknometrische Dichtemessung ergab einen Wert von 6,6o g/cm^3.

Tabelle 5 Zählrohraufnahme von Ca_2IrO_4

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hexagonal , $a = 9,42_3$ Å

$c = 3,19_5$ Å

$c/a = o,34$

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ gef	ber.	hkl
sst	9,41	26,8	26,7	11o
sss	1o,86	35,5	35,7	2oo
s	13,97	58,3	58,2	oo1
sss	14,85	65,7	65,7	ß3oo
sss	15,26	69,2	69,5	ß111

Fortsetzung von Tabelle 5

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta . 10^3$ ber.	hkl
st	16,48	8o,5	8o,3	3oo
sst	16,86	84,1	84,9	111
s	19,1o	1o7,1	1o7,1	22o
ss	2o,32	12o,6	12o,7	211
s	21,83	138,3	138,5	3o1
m	23,98	165,1	165,3	221
s	25,65	187,4	187,4	41o
sss	26,1o	2oo,5	2oo,9	ß411
ss	28,86	233,o	232,9	oo2
s	29,4o	241,o	24o,9	33o
m	29,71	245,6	245,6	411
s	3o,63	259,5	259,6	112
ss	33,15	299,o	299,2	331
s	34,o2	313,o	313,2	3o2
ss	34,53	321,3	321,3	6oo
ss	35,69	34o,3	34o,o	222
ss	36,16	348,2	348,1	52o
sss	38,o3	379,5	379,5	6o1
ss	39,61	4o6,5	4o6,3	521
ss	4o,37	419,5	42o,3	412

) $CaIrO_3$

Die von Rodi[1o)] erstmals dargestellte Verbindung kann durch Erhitzen der berechneten Mengen $CaCO_3$ und IrO_2 nicht rein erhalten werden. Es entsteht dabei stets, wie oben schon erwähnt, ein Gemenge von Ca_2IrO_4 und $CaIrO_3$. Beim Erhitzen eines solchen Gemisches über mehrere Tage in einer $CaCl_2$-Schmelze gelang es jedoch, das rhombische $CaIrO_3$ rein in größeren Mengen, wie sie für magnetische Messungen erforderlich sind, zu erhalten. Die Gitterkonstanten stimmen mit den von Rodi und Babel gefundenen Werten überein:

	a [Å]	b [Å]	c [Å]
eigene Werte	$3,14_5$	$9,86_6$	$7,29_4$
Werte von Rodi u. Babel	$3,14_5$	$9,85_5$	$7,29_3$

c) $SrIrO_3$

Randall und Ward[2] haben bei ihren Versuchen, $SrIrO_3$ darzustellen, immer nur Sr_2IrO_4 erhalten. Scholder und Seubert[7] dagegen geben Darstellung und Analyse der Verbindung sowie die Abbildung eines Zählrohrdiagramms an.

Auch im hiesigen Arbeitskreis war $SrIrO_3$ von Rodi dargestellt worden[11]. Er hatte auch Einkristalle aus einer $SrCl_2$-Schmelze züchten können, die allerdings für eine Strukturuntersuchung nicht geeignet waren.

$SrIrO_3$ wurde nun nochmals durch Erhitzen von 1 $SrCO_3$ und 1 IrO_2 auf 1ooo°C an der Luft dargestellt. Die Zählrohraufnahme des pulverförmigen Präparates stimmte in fast allen Linien mit den von Rodi sowie auch von Seubert erhaltenen Diagrammen überein.

Die Analyse, die auf die übliche Weise durchgeführt wurde, (Reduktion im H_2-Strom, Ir als Metall, Sr als $SrSO_4$ und flammenphotometrisch) ergab eindeutig die Zusammensetzung $SrIrO_3$.

	% Sr	% Ir
eigene Werte :	26,8 ; 25,6	58,9 ; 57,9
Werte von Rodi :	26,3	58,2 ; 57,4
ber. für $SrIrO_3$:	26,73	58,63

Mehrere Einkristalle, die aus $SrCl_2$-Schmelzen durch langsames Abkühlen erhalten worden waren, waren zwar äußerlich gut ausgebildete hexagonale Blättchen, ergaben aber qualitativ schlechte Präzessions- und Drehkristallaufnahmen. Außerdem wurden an verschiedenen Einkristallen unterschiedliche hexagonale Achsen gefunden:

	a [Å]	c [Å]	$\varrho_{Rö.}$	ber. für n =
Einkristall von Rodi	3,22	3,53	8,58	o,5
eigener Einkristall 1	3,22	4,74	8,56	o,667
eigener Einkristall 2	5,56	$14,16_7$	8,65	6

Die beiden Werte für die a-Achse verhalten sich wie 1 : $\sqrt{3}$, die c-Achsen stehen im Verhältnis 3 : 4 : 12 . Die mit den angegebenen

Größen von n (n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle) berechneten Dichten stimmen annähernd mit den an zwei verschiedenen Präparaten gefundenen Dichten $\varrho_{pyk} = 9,1o_8$ bzw. $8,66\ g/cm^3$ überein.

Eine weitere Komplikation ergibt sich daraus, daß sich mit keinem der an Einkristallen gefundenen Achsenpaaren die an Pulvern erhaltenen Röntgendiagramme vollständig indizieren lassen.

Eine Erklärung für dieses sonderbare Verhalten von $SrIrO_3$ dürfte sein, daß hier eine ungeordnete Struktur vorliegt und in Richtung der c-Achse Stapelfehler auftreten. Auf eine Strukturuntersuchung wurde unter diesen Umständen verzichtet. Erwähnt sei, daß Sr_2IrO_4 im K_2NiF_4-Typ kristallisiert [1)] .

d) $BaIrO_3$

Die Verbindung ließ sich leicht aus einer Mischung von $BaCO_3$ und IrO_2 im Verhältnis 1:1 bei 8oo bis 1ooo°C rein darstellen. $BaIrO_3$ kristallisiert hexagonal. Die Gitterkonstanten sind mit den von Rodi u. Babel [1o)] an Einkristallen gefundenen Werten identisch. Zum Vergleich sind die Achsen von hexagonalem $BaTiO_3$ mit angegeben:

	a [Å]	c [Å]
$BaIrO_3$	$5,76_2$	44,5
$BaTiO_3$	$5,73_5$	$14,o_5$

Die pyknometrische Dichte beträgt $\varrho_{pyk} = 8,66_o\ g/cm^3$. Die Röntgendichte wurde mit 18 Formeleinheiten pro Elementarzelle zu $8,82\ g/cm^3$ berechnet. (Die EZ des hexagonalen $BaTiO_3$ enthält 6 Formeleinheiten.) Tabelle 6 bringt die Indizierung einer Pulveraufnahme.

Wahrscheinlich liegt bei $BaIrO_3$ eine dem $BaTiO_3$ ähnliche Struktur mit 18 Folgen von kubisch und hexagonal dichtesten BaO_3-Packungen vor, in deren oktaedrischen Lücken sich die Iridiumatome befinden.

Tabelle 6 Zählrohraufnahme von $BaIrO_3$

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hexagonal , a = 5,76 Å

c = 44,5o Å

c/a = 7,73

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ gef.	ber.	hkl
m	9,11	25,1	25,1	1o2
ss	9,76	28,8	28,7	1o4
ss	12,o3	43,5	43,1	1o8
m	13,43	53,9	53,9	1o$\underline{1o}$
m	13,51	54,8	-	-
st	15,53	71,7	71,7	11o
s	15,82	74,3	74,4	113
m	16,76	83,2	82,7	1o14
ss	18,13	96,8	96,8/97,2	2o2/oo$\overline{18}$
m	18,62	1o1,9	1o1,9	11 $\underline{1o}$
ss	19,43	11o,6	11o,6/11o,3	1o $\overline{17}$/2o7
s	19,87	115,5	114,9	$\overline{11}$ $\overline{12}$
m-s	2o,76	125,6	125,6	2o $\overline{1o}$
m-s	22,42	145,4	145,2	oo $\overline{22}$
ss	23,o3	153,1	154,4	2o $\overline{14}$
s	23,25	155,8	156,1	1o $\overline{21}$
s	24,24	168,5	168,5/168,9	212/11 $\overline{18}$
s-m	24,53	172,4	172,8/172,1	oo $\underline{24}$/$\overline{214}$
s	24,68	174,4	174,8	$\overline{215}$
ss	26,32	196,6	196,7/197,3	1o $\underline{24}$/21 $\underline{1o}$
ss	26,47	198,7	-	-
m	27,66	215,5	215,5/215,6	3oo/2o $\underline{2o}$
m	27,8o	217,5	217,8	3o3
s	28,33	225,1	226,1/225,9	21 $\underline{14}$/3o6
s-m	28,5o	227,7	227,8	$\overline{2o}$ $\underline{21}$
s	29,46	241,9	242,6/24o,8	1o27/$\overline{2o}$ $\underline{22}$
s-m	29,74	245,9	245,1	3o $\underline{1o}$

e) Ba_2IrO_4 und $Ba_2IrO_{4,5}$

Bei Versuchen, Ba_2IrO_4 darzustellen, hat Seubert[7] nicht nur diese Verbindung erhalten, sondern noch eine zweite, die die Zusammensetzung $Ba_2IrO_{4,5}$ mit Ir(V) haben soll. Eine Analyse der letztge-

nannten Verbindung ist nicht angegeben. Als Beweis, daß tatsächlich zwei verschiedene Verbindungen existieren, führt Seubert die unterschiedlichen Darstellungsbedingungen an und stellt die Röntgendiagramme von $BaIrO_3$, Ba_2IrO_4 und $Ba_2IrO_{4,5}$ einander gegenüber, die deutliche Unterschiede aufweisen.

Es erschien vor allem eine magnetische Untersuchung dieser Verbindungen interessant, weil $Ba_2IrO_{4,5}$ die Möglichkeit bietet, den Magnetismus des 5-wertigen Iridiums in oxidischen Verbindungen zu messen (s. Abschnitt III).

Zur Darstellung von Ba_2IrO_4 wurde ein Gemenge aus 2 $BaCO_3$ und 1 IrO_2 zunächst 5 h im N_2-Strom bei 1000°C geglüht. Das Pulver wurde verrieben und weitere 10 h getempert. Das Zählrohrdiagramm der braunschwarzen Verbindung wies die gleichen Linien auf wie sie in der Literatur angegeben sind.

$Ba_2IrO_{4,5}$ wurde aus dem gleichen Ausgangsgemisch nach 24-stündigem Erhitzen im Sauerstoffstrom auf 1200° erhalten. Die Farbe der Substanz ist heller als die von Ba_2IrO_4 und ohne braunen Stich. Die Röntgenaufnahme stimmt mit dem von Seubert wiedergegebenen Diagramm überein.

Bei den Analysenergebnissen, die im folgenden zusammengestellt sind, fällt auf, daß die Bariumwerte immer zu niedrig gefunden werden. Der Grund dafür muß in der Analysenmethode zu suchen sein, da die gefundenen Ir-Werte gut mit den berechneten übereinstimmen. Es ist anzunehmen, daß bei der Reduktion der Verbindungen ein Teil des gebildeten Bariumoxids mit dem verwendeten Korundtiegel reagierte und so der analytischen Bestimmung entging.

	% Ir		% Ba		Oxydationsgrad
	gef.	ber.	gef.	ber.	von Ir
Ba_2IrO_4	36,94 36,95	36,22	48,91 49,22	51,80	3,96 ± 0,04
$Ba_2IrO_{4,5}$	35,65 35,59	35,65	49,44 49,59	51,00	5,00 ± 0,06

Der Oxydationsgrad von Iridium wurde auf folgende Weise bestimmt:

Reduziert man Ba_2IrO_4 bzw. $Ba_2IrO_{4,5}$ im Wasserstoffstrom, so

treten folgende Reaktionen auf:

$$Ba_2IrO_4 + 2H_2 \longrightarrow 2BaO + Ir + 2\,H_2O$$

$$Ba_2IrO_{4,5} + 2,5\,H_2 \longrightarrow 2BaO + Ir + 2,5\,H_2O$$

Der Gewichtsverlust der Probe kann direkt auf den Oxydationsgrad des Iridiums bezogen werden. Herr Doz. Dr. C. Keller, Karlsruhe, hat diese Reaktion mit Hilfe einer Differentialthermowaage verfolgt, wofür ihm an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Das Ergebnis bestätigt die Annahme Seuberts. Es existieren tatsächlich zwei verschiedene Barium-Iridiumoxide mit dem Verhältnis Ba:Ir = 2:1 . In welcher Wertigkeitsstufe das Ir in diesen Verbindungen nun wirklich vorliegt, soll später an Hand der magnetischen Messungen diskutiert werden.

Die pyknometrischen Dichten betragen für

Ba_2IrO_4 $\quad \rho_{pyk} = 7,87_4$

$Ba_2IrO_{4,5}$ $\quad \rho_{pyk} = 7,1o_7$ g/cm^3.

Für Ba_2IrO_4 , bei dem eine Indizierung der Zählrohraufnahme erstmals gelungen ist, berechnet sich mit 18 Formeleinheiten pro Elementarzelle eine Röntgendichte von 7,95 g/cm^3.

Die Gitterkonstanten von Ba_2IrO_4 betragen:

$$a = 11,82_5\ \text{Å} \qquad c = 16,43_5\ \text{Å} \qquad c/a = 1,39\ .$$

In der nachfolgenden Tabelle 7 ist die Indizierung angegeben. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen $\sin^2\vartheta$-Werten ist nicht immer voll befriedigend. Auch das Fehlen der (ool)-Interferenzen bis auf (oo5) erscheint ungewöhnlich. Die aus der Dichte berechnete Zahl von 18 Formeleinheiten ist jedoch mit einer hexagonalen Struktur verträglich.

$Ba_2IrO_{4,5}$ konnte bis jetzt noch nicht indiziert werden. Intensitäten, ϑ-Werte sowie $\sin^2\vartheta$-Werte sind in Tabelle 8 angeführt.

Tabelle 7 Zählrohraufnahme von Ba_2IrO_4

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hexagonal , a = 11,82$_5$ Å

c = 16,43$_5$ Å

c/a = 1,39

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta . 10^3$ ber.	hkl
s	7,5o	17,o	17,o	11o
s	8,69	22,9	22,6	2oo
s	13,oo	5o,6	51,o	3oo
s	13,29	52,8	53,2	3o1
s	13,55	54,9	55,o	oo5
st	15,13	68,1	68,1	22o
m	16,14	77,3	76,9/77,6	222/2o5
m	17,o1	85,6	86,2	3o4
ss	19,97	116,7	116,6	322
ss	2o,36	121,1	121,4	411
s-m	2o,68	124,7	124,9	117
s	2o,95	127,9	127,6	323
ss	21,25	131,4	13o,4	2o7
ss	21,82	138,1	139,o	413
ss	22,24	143,3	143,o	324
s	22,97	152,3	152,9	316
s-m	23,72	161,8	161,8	5o3
ss	24,1o	166,7	167,o	422
ss	25,13	18o,3	181,o	218
s	25,65	187,4	187,o	326
s	26,o9	193,4	194,2	424
m	26,89	2o4,2	2o4,2	6oo
m	26,96	2o5,3	2o6,2	335

Tabelle 8 Zählrohraufnahme von $Ba_2IrO_{4,5}$
$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 10^3$ gef.	Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 10^3$ gef.
m	8,82	23,5	m-st	2o,55	123,2
s-m	9,32	26,2	m	2o,82	126,6
s	1o,14	31,1	s-m	21,36	132,7
ss	12,o1	43,3	m	21,56	135,o
ss	12,34	45,2	ss	22,68	148,7
st	13,65	55,7	s	23,19	155,1
s	14,o5	58,9	s	23,5o	159,o
ss	14,46	62,3	s	23,94	164,5
sst	15,o9	67,8	s	24,91	177,8
s	15,5o	71,4	m	25,87	19o,4
m	16,59	81,5	s	26,59	2oo,4
ss	17,24	87,8	m-st	26,76	2o2,7
ss	17,56	91,o	ss	27,o3	2o6,5
ss	17,84	93,8	s	27,75	216,8
s	18,15	97,o	s	28,16	222,7
ss	18,51	1oo,8	s	28,8o	232,1
ss	18,91	1o5,o	s	29,o2	235,3
ss	19,67	113,3	ss	29,71	245,6
ss	2o,11	118,2			

f) Sr_3IrO_6 und Ba_3IrO_6

Die beiden Verbindungen, in denen Iridium sechswertig vorliegt, wurden schon von Seubert[7] dargestellt.

Die Präparate wurden durch Glühen von 3 $BaCO_3$ bzw. 3 $SrCO_3$ und 1 IrO_2 bei 12oo° im Sauerstoffstrom erhalten. Das Sr_3IrO_6-Präparat war durch geringe Mengen Sr_2IrO_4 verunreinigt.

Die Verbindungen kristallisieren in einem tetragonal verzerrten (Mn_3WFeF_6-Typ. Nachfolgend sind die Gitterkonstanten und zum Vergleich in Klammern die Werte von Seubert angegeben:

	a [Å]	c [Å]	c/a
Sr_3IrO_6	8,30 (8,40)	7,79 (7,99)	0,93 (0,95)
Ba_3IrO_6	8,50 (8,53)	8,83 (8,82)	1,02 (1,03)

4. Erdalkali-Rhodiumverbindungen

Ba_2RhO_4

Ba_2RhO_4 konnte durch 24-stündiges Glühen von $BaCO_3$ und Rh_2O_3 im Verhältnis 4:1 im Sauerstoffstrom als schwarzes Pulver erhalten werden. Die Zählrohraufnahme hat sehr große Aehnlichkeit mit der von Ba_2IrO_4 und konnte nach dem gleichen Muster hexagonal indiziert werden. Die Gitterkonstanten für die beiden Verbindungen betragen:

	a [Å]	c [Å]	c/a
Ba_2RhO_4	11,73	16,36	1,39
Ba_2IrO_4	11,82	16,43	1,39

In Abb. 3 sind die Strichdiagramme der beiden Verbindungen dargestellt.

Die Röntgendichte berechnet sich mit 18 Formeleinheiten pro Elementarzelle zu 6,75 g/cm^3. Die pyknometrische Dichte ist 6,89 g/cm^3 .

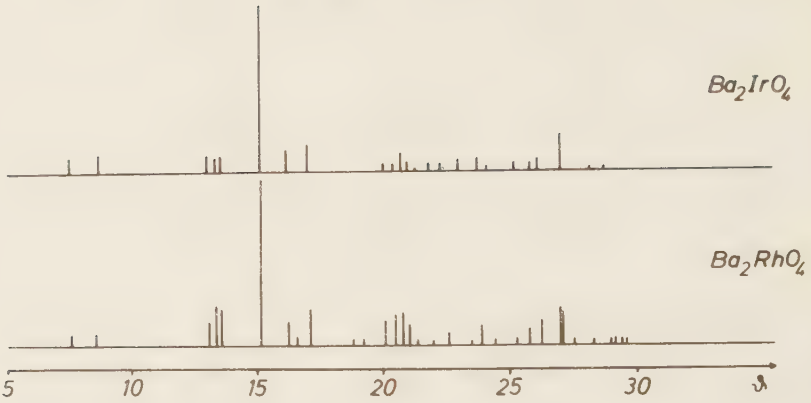


Abbildung 3 : Strichdiagramme von Ba_2IrO_4 und Ba_2RhO_4

b) $BaRhO_3$

Die Verbindung wurde durch Erhitzen von 1 $BaCO_3$ mit 1 Rh-Metall im O_2-Strom auf 1000 - 1100°C erhalten. Die Substanz mußte mehrmals verrieben und erneut geglüht werden, bevor die Zählrohraufnahme scharfe Interferenzen zeigte. Das dürfte daran liegen, daß nicht wie sonst vom Oxid, sondern vom Metall ausgegangen worden war.

Die hexagonale Indizierung einer Zählrohraufnahme (s. Tab. 9) ergibt Gitterkonstanten ($a = 5,80_3$ Å , $c = 14,02_0$ Å), die denen des hexagonalen $BaTiO_3$ ($a = 5,73_5$ Å , $c = 14,05$ Å) sehr ähnlich sind. Allerdings ist dabei die Uebereinstimmung der berechneten und der gefundenen $\sin^2\vartheta$-Werte bei 3 Reflexen, die in Tabb. 9 mit x) bezeichnet sind, auffallend schlecht. Nimmt man eine wesentlich größere c-Achse von 52,01 Å an , dann lassen sich auch diese 3 Reflexe mit guter Uebereinstimmung der $\sin^2\vartheta$-Werte indizieren. Welche der beiden Indizierungen richtig ist, kann wohl nur an Hand von Einkristallaufnahmen entschieden werden.

Tabelle 9 Zählrohraufnahme von $BaRhO_3$

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hexagonal , a = $5,8o_3$ Å

c = $14,o2_o$ bzw. $52,o1_1$ Å

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ gef.	ber. für c=14,o2 Å	ber. für c=52,o1 Å	h k l für c=14,o2 Å	h k l für c=52,o1 Å
s-m	8,91	23,9	23,6	23,6	1oo	1oo
st	13,o4	5o,8	5o,7	5o,7	1o3	1o 11
sst	15,41	7o,6	7o,6	7o,6	11o	11o
s	18,11	96,6	97,1 x)	96,4	2o1	1o 18
s	19,26	1o8,8	1o8,8	1o8,8	oo6	oo 22
st	2o,37	121,2	121,2	121,2	2o3	2o 11
m	21,31	132,1	132,2	132,2	1o6	1o 22
m	22,27	143,6	142,4 x)	143,4	2o4	11 18
sss	23,97	165,o	164,9	164,9	21o	21o
s-m	25,o3	178,9	179,2	179,2	116	11 22
m-st	25,95	191,5	191,8	191,8	213	21 11
s-m	26,75	2o2,6	2o2,7	2o2,7	2o6	2o 22
m	27,39	211,7	211,8	211,8	3oo	3oo
s-m	29,16	237,4	239,o x)	237,5	3o3	21 18

5. Vergleich der Verbindungen $BaMeO_3$ mit Me = Ti, Ru, Ir, Rh

Die Strukturen von hexagonalem $BaTiO_3$ [23] und $BaRuO_3$ [4] sind in Abb. 4 und 5 wiedergegeben.

Bei beiden Strukturen liegen dichteste Packungen von BaO_3-Schichten vor, nur ist die Art der Folge verschieden. Grundsätzlich sind zwei verschiedene Schichtfolgen möglich:

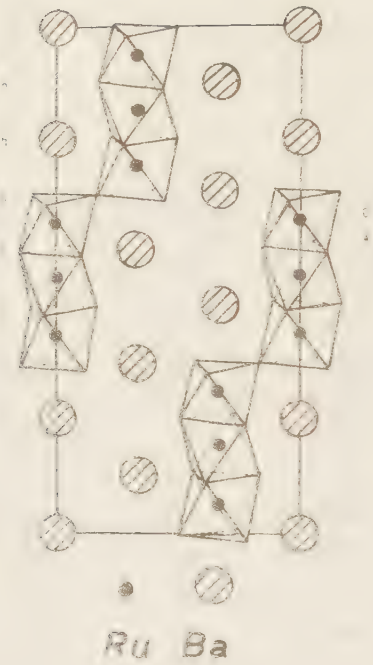


Abbildung 4: Struktur von $BaRuO_3$

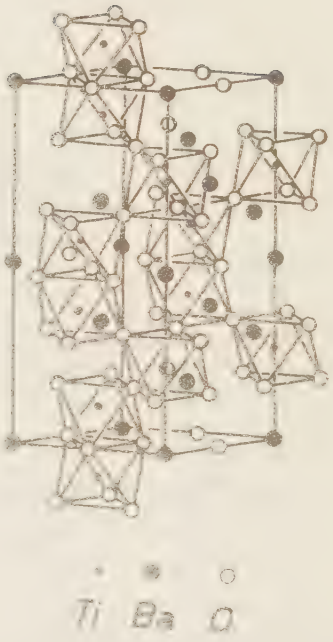


Abbildung 5: Struktur von hexagonalem $BaTiO_3$

1) kubisch dichteste Packung, d.h. die Oktaeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft (Symbol c)
2) hexagonal dichteste Packung, d.h. die Oktaeder haben gemeinsame Flächen (Symbol h).

Bei hexagonalem $BaTiO_3$ sind sechs Schichtfolgen in der Elementarzelle. Die Verknüpfungsfolge ist hcchcc. Das bedeutet, daß sich Ti_2O_9-Gruppen mit über Ecken verknüpften einzelnen Oktaedern abwechseln. Für die Titan-Ionen treten zwei verschiedene kristallographische Lagen auf. Die Abstoßung der beiden Ti-Ionen in den über Flächen verknüpften Oktaedern ist stark. Dementsprechend sind

die Oktaeder verzerrt, die Ti-Ti-Abstände betragen 2,67 Å gegenüber dem Abstand zweier regelmäßiger Oktaederzentren von 2,37 Å.

Das erklärt leicht die Tatsache, daß die hexagonale $BaTiO_3$-Struktur bevorzugt von Verbindungen angenommen wird, in denen zwei verschiedene, möglichst auch verschieden geladene Kationen im Verhältnis 2:1 oder 1:1 die Oktaederzentren besetzen (z.B. $Ba_3Fe_2ReO_9$, $Ba_3Ti_2IrO_9$, Ba_2CrUO_6 [5]).

Die Struktur von $BaRuO_3$ ist ähnlich, nur sind hier 9 Schichten in der Folge chhchhchh miteinander verknüpft. Das bedeutet, daß Dreiergruppen von jeweils über Flächen verknüpften Oktaedern auftreten, die über Ecken mit der nächsten Gruppe verbunden sind. Wieder treten zwei kristallographisch verschiedene Lagen für die Rutheniumionen auf. Die Ru-Ru-Abstände sind kleiner als in Rutheniummetall ($BaRuO_3$: 2,55 Å, Ru-Metall : 2,65 Å). Das deutet auf starke Me-Me-Wechselwirkungen hin. Möglicherweise liegen zwei verschiedene Oxydationsstufen vor.

Bei beiden Verbindungen ist die Größe der c-Achse ein Vielfaches der durchschnittlichen Dicke einer BaO_3-Lage, die ungefähr 2,25 - 2,45 Å beträgt.

Tabelle 1o Vergleich der Gitterkonstanten von $BaMeO_3$ (Me = Ti, Ru, Ir, Rh)

	a [Å]	c [Å]	Zahl der Schichtfolgen n	c/n	$\frac{c}{n}/a$
$BaTiO_3$	$5,73_5$	14,o5	6	2,34	o,41
$BaRhO_3$?	5,8o	14,o2	6	2,34	o,4o
$BaRuO_3$	5,75	21,72	9	2,41	o,42
$BaIrO_3$	5,76	44,5	18	2,47	o,43
$BaRhO_3$?	5,8o	52,o1	21	2,48	o,43

In Tabb. 1o sind die Gitterkonstanten von $BaMeO_3$ mit Me = Ti, Ru, Ir und Rh zusammengestellt. Die Werte für die a-Achse liegen nahe beieinander, der geringfügige Anstieg der Werte dürfte auf die Zunahme

der Ionenradien von Ti(IV) zu Rh(IV) zurückzuführen sein. Betrachtet man die Größe der c-Achse, so sieht man, daß diese auch bei $BaIrO_3$ und den beiden Möglichkeiten für $BaRhO_3$ ein ganzzahliges Vielfaches der ungefähren Dicke einer BaO_3-Lage ist. Die Zahl der so erhaltenen Schichtfolgen n sowie die Quotienten c/n , die die Schichtdicke bedeuten, sind angegeben. Das Verhältnis c/n steigt ebenfalls in der gleichen Weise wie die c-Achsen an.

$BaIrO_3$ dürfte mit ziemlicher Sicherheit eine dem hexagonalen $BaTiO_3$ ähnliche Struktur mit 18 Schichtfolgen besitzen.

Für $BaRhO_3$ gibt es aufgrund der Indizierung zwei Möglichkeiten. Eine Folge von 6 Oktaederschichten, eventuell mit der gleichen Verknüpfungsfolge wie im hexagonalen Bariumtitanat, wäre wahrscheinlicher. Allerdings ist auch eine Struktur mit 21 dichtest gepackten BaO_3-Lagen denkbar. In diesem Fall ist die c-Achse mit 52,01 Å ziemlich groß.

In Abbildung 6 sind die Strichdiagramme der vier Verbindungen angegeben.

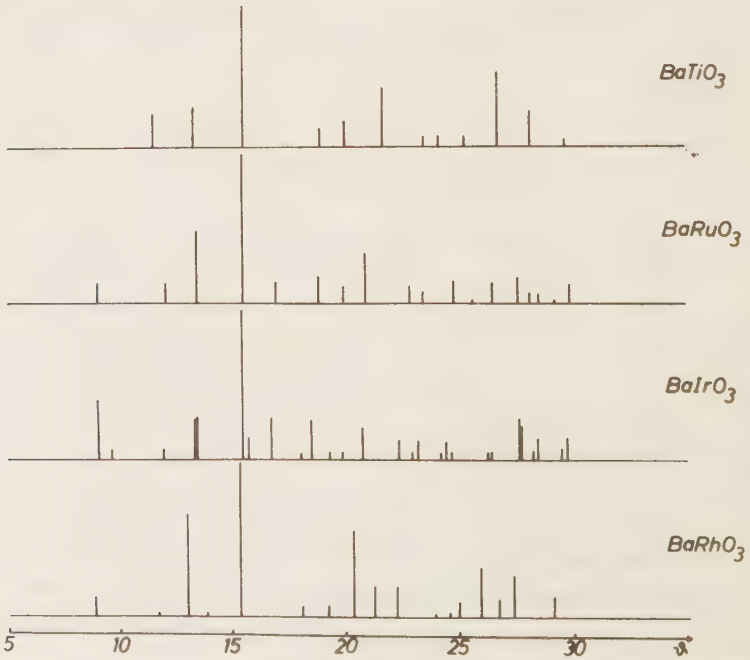


Abbildung 6: Strichdiagramme von $BaTiO_3$, $BaRuO_3$, $BaIrO_3$ und $BaRhO_3$

6. Verbindungen Ba_2SEIrO_6 mit Ba_2CaWO_6-Struktur

Die Struktur von Ba_2CaWO_6 ist eine Ueberstruktur des Perowskits mit der allgemeinen Formel $A_2A'BO_6$, wobei A und A' große Kationen und B stets kleine höhergeladene Kationen sind. Genau wie für Sauerstoffperowskite muß auch hier der Toleranzfaktor

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O)\sqrt{2}}$$

zwischen o,8 und 1,o liegen.

Seubert[7] hat eine Reihe von Vertretern dieser Struktur mit der Zusammensetzung Ba_2SEIrO_6 und Ba_2SERuO_6 dargestellt (SE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) . Die beiden Platinmetalle sollen darin fünfwertig sein. Die Iridiumverbindungen haben Gitterkonstanten von $8,3o_4$ (Ba_2YbIrO_6) bis $8,56_o$ Å (Ba_2LaIrO_6). Bei den Rutheniumverbindungen betragen die entsprechenden Werte $8,3o_o$ bis $8,55_4$ Å. Trägt man diese Gitterkonstanten gegen die Ordnungszahl der Seltenen Erden auf, so fällt auf, daß besonders bei der Iridiumreihe die Verbindungen mit Pr und Tb stark von der Kurve, auf der die anderen Werte liegen, abweichen. Seubert erklärt diese Abweichung damit, daß hier ein Ladungsaustausch im Sinne von $Ba_2SE(III)Ir(V)O_6 \rightarrow Ba_2SE(IV)Ir(IV)O_6$ auftritt. Bekanntlich gehören Pr und Tb zu den Lanthaniden, die auch vierwertig sein können.

Da über das magnetische Verhalten von Ir(V) in oxydischen Verbindungen bisher keine Daten vorliegen, wie auch schon bei der Verbindung $Ba_2IrO_{4,5}$ erwähnt worden ist, erschien die Untersuchung der Verbindung Ba_2LaIrO_6 von Interesse, noch dazu, weil hier das Iridium stark diamagnetisch verdünnt ist. Ferner sollte geprüft werden, ob in der Cer-Verbindung Ba_2CeIrO_6 Ce(IV) und Ir(IV) oder Ce(III) und Ir(V) vorliegen.

Ba_2LaIrO_6 und Ba_2CeIrO_6 konnten leicht durch Erhitzen berechneter Mengen von $BaCO_3$, IrO_2 und La_2O_3 bzw. CeO_2 auf $1ooo^oC$ an Luft erhalten werden.

Die Röntgendiagramme wurden kubisch mit folgenden Gitterkonstanten indiziert:

	a [Å]	
Ba_2LaIrO_6	$8,54_6$	(Seubert: $8,56_0$)
Ba_2CeIrO_6	$8,4o_5$	

Die Röntgendichte beträgt für Ba_2CeIrO_6 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle $7,86_4$ g/cm^3, pyknometrisch wurde $7,83_2$ g/cm^3 gefunden. Die Uebereinstimmung zwischen der berechneten und der gefundenen Dichte ist also recht gut.
Bei der Lanthanverbindung, Ba_2LaIrO_6, ist dies nicht der Fall. Die pyknometrische Dichte betrug $\varrho_{pyk.} = 6,99_6$ g/cm^3. Für Ba_2LaIrO_6 mit Ir(V) berechnet sich der viel zu hohe Wert 7,47 g/cm^3. Nimmt man dagegen nur Ir(IV) an, so ergibt sich für $Ba_2LaIrO_{5,5}$ eine Röntgendichte von $7,38_4$ g/cm^3. Auch dieser Wert ist noch zu hoch, läßt sich aber doch eher mit der Pyknometerdichte in Einklang bringen.

7. Blei-Iridium- und Blei-Ruthenium-Oxid

Randall und Ward[2] haben durch Glühen einer Mischung von PbO und Ir- bzw. Ru-Metall im Verhältnis 2:1 bei 8oo - 85o°C schwarze Verbindungen erhalten, deren Röntgendiagramme sich kubisch-flächenzentriert mit a = 5,14 Å (Ir-Verbindung) bzw. a = 5,13 Å (Ru-Verbindung) indizieren ließen. Einige zusätzliche schwache Interferenzen, die bei beiden Präparaten auftraten, fallen mit den intensivsten Interferenzen von PbO zusammen. Andererseits können diese Linien bei Verdopplung der a-Achsen auch kubisch indiziert werden. Die Autoren nehmen ohne analytische Untersuchung aufgrund der Größe der Gitterkonstanten an, daß die entstandenen Verbindungen zum Pyrochlortyp $Pb_2Ir_2O_7$ bzw. $Pb_2Ru_2O_7$ gehören. Dies würde aber bedeuten, daß entweder Ir und Ru in der Oxydationsstufe +5 auftreten, oder aber daß Blei in den beiden Oxydationsstufen +2 und +4 nebeneinander vorliegt.

Es erschien wünschenswert, die Ir-Verbindung analytisch etwas näher zu charakterisieren und aus magnetischen Messungen eventuell zu Aussagen über die Oxydationsstufe des Iridiums zu gelangen.

a) Darstellung

Zunächst wurden nach Angaben der oben genannten Autoren Präparate durch Erhitzen von 2 Mol PbO und 1 Mol IrO_2 bei 700 - 750°C dargestellt. Die Röntgendiagramme ließen sich kubisch mit a = 10,26 Å indizieren. Etwa vorhandenes überschüssiges Bleioxid war röntgenographisch nicht mit Sicherheit nachzuweisen, weil die zwei stärksten Linien von PbO mit der gebildeten Verbindung zusammenfallen.

Eine Bande, die sowohl PbO als auch der Verbindung zugeordnet werden kann, war bei einigen Präparaten nach dem Auswaschen mit verdünnter HNO_3 auf den Zählrohraufnahmen nicht mehr zu sehen. Die Lösung enthielt bei diesen Ansätzen stets Blei.

Bei einem Pb-Ru-Präparat, das mit noch größerem Bleiüberschuß (3Pb auf 1Ru) dargestellt worden war, ließ sich das nicht umgesetzte PbO mit verdünnter Salpetersäure auswaschen und quantitativ bestimmen. Daraus ergab sich, daß in der gebildeten kubischen Verbindung Pb und Ru im Verhältnis 1:1 vorliegen.

Es wurden daraufhin die Iridium- und die Rutheniumverbindung durch Erhitzen äquimolarer Mengen an PbO und IrO_2 bzw. RuO_2 auf 700-750°C dargestellt. Bei diesen Präparaten ließ sich durch verdünnte HNO_3 kein Blei in Lösung bringen. Die Zählrohraufnahme ergab auch keinen Anhaltspunkt für nicht umgesetztes IrO_2 bzw. RuO_2.

Wurden äquimolare Mengen von PbO und IrO_2 statt an der Luft in evakuierten Quarzampullen erhitzt, so war das entstandene Produkt inhomogen. Es bildete sich zusätzlich ein graues Pulver, das als Ir-Metall identifiziert werden konnte. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß bei der Darstellung an der Luft Sauerstoff aufgenommen

wird. Unter Luftausschluß wird der zur Verbindungsbildung notwendige Sauerstoff einem Teil des IrO_2 entzogen, das dabei zum Metall reduziert wird. Die Umsetzung der beiden Oxide verläuft also nach:

$$2\ PbO + 2\ IrO_2 + \frac{x}{2}O_2 \longrightarrow Pb_2Ir_2O_{6+x}$$

Mit x = 1.o wäre die Idealzusammensetzung der Verbindungen vom Pyrochlortyp $Pb_2Ir_2O_7$ erreicht.

b) Analyse

Die Ermittlung der genauen Zusammensetzung der Verbindung hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes, d.h. die Bestimmung von x in obiger Gleichung, bereitet Schwierigkeiten.
Eine quantitative Trennung von Blei und Iridium ist äußerst schwierig und sehr langwierig, wie auch von Herrn Dr. K. Ruthardt von der Fa. Heraeus bestätigt wurde.
Die Analyse wurde auf zwei Methoden versucht.
Nach der einen Methode wurde die Probe bei 7oo°C im H_2-Strom reduziert und anschließend mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen. Das zurückbleibende Ir-Pulver enthielt stets noch kleine Mengen Blei eingeschlossen. Außerdem hatte sich während der Reduktion ein Teil des Bleis verflüchtigt.
Nach der zweiten Methode wurde die Pb-Ir-Verbindung mit der 1o-fachen Menge NaCl versetzt und im Cl_2-Strom bei 6oo°C aufgeschlossen. In einer Vorlage mit KOH wurde das Blei aufgefangen und nach Verkochen des absorbierten Chlors als $PbSO_4$ bestimmt. Ir wurde nach der Reduktion des entstandenen Na_2IrCl_6 im H_2-Strom als Metall gewogen.
Die Ergebnisse stimmten nicht befriedigend überein und waren auch nicht reproduzierbar. Es konnte lediglich das Verhältnis von Ir:Pb = 1:1 bestätigt werden.
Deshalb wurde auf zwei verschiedenen Wegen der Sauerstoffgehalt der Präparate bestimmt, der sich bei den in Frage kommenden

Zusammensetzungen am stärksten unterscheidet:

	%Pb	%Ir	%O	$\varrho_{Rö.}$ $[g/cm^3]$ ber. für n = 8
ber. für $Pb_2Ir_2O_6$ = $2PbIrO_3$	46,4	42,8	1o,8	1o,94
ber. für $Pb_2Ir_2O_{6,5}$	45,8	42,6	11,5	11,o4
ber. für $Pb_2Ir_2O_{6,7}$	45,7	42,5	11,8	11,o8
ber. für $Pb_2Ir_2O_7$	45,2	42,2	12,3	11,14

Bei der ersten Methode wurden die Proben im Wasserstoffstrom reduziert und das bei der Reduktion entstandene Wasser in einem mit $MgClO_4$ gefüllten Absorptionsrohr aufgefangen und gewogen. Dabei wurde im Halbmikromaßstab in einer Quarzapparatur gearbeitet. Durch sorgfältiges vorheriges Trocknen und Berücksichtigen eines Leerwertes konnten die Fehler auf ein Minimum herabgesetzt werden. Der Mittelwert aus mehreren Bestimmungen entspricht einem Sauerstoffgehalt von 11,9o $\pm$ o,o3 %.

Methode 2. Es wurde sowohl die Sauerstoffaufnahme bei der Bildung der Verbindung aus den Oxiden als auch die Gewichtsabnahme bei der Reduktion der Verbindung zu Blei und Iridium mit Hilfe eines selbstregistrierenden Thermoanalysers der Fa. Mettler quantitativ verfolgt. Die Analysen wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe von Herrn Doz. Dr. C. Keller durchgeführt, dem auch an dieser Stelle für seine Hilfe gedankt sei.

Das Ausgangsgemisch 1 PbO und 1 IrO_2 wurde langsam im Sauerstoffstrom erhitzt, wobei ab 62o°C eine Gewichtszunahme auftrat, die bei 73o°C beendet war (s. dazu Abb. 7). Oberhalb dieser Temperatur trat Gewichtsverlust und damit Zersetzung der Verbindung ein. Anschließend wurde mit Wasserstoff reduziert. Die quantitative Auswertung von Oxydation und Reduktion ergab einen Sauerstoffgehalt von 11,75 $\pm$ o,o5 %. Aufgrund dieser Analysen ergibt sich die Zusammensetzung der Verbindung zu $Pb_2Ir_2O_{6,65-6,75}$.

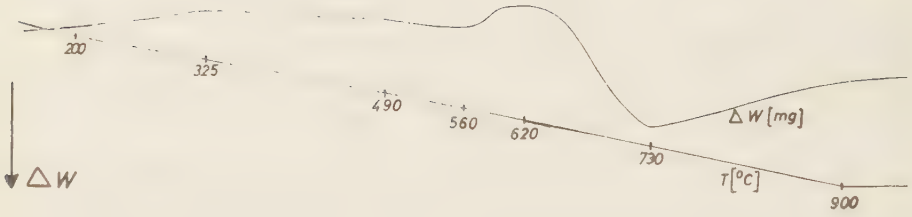


Abbildung 7 : DTA-Aufnahme der Umsetzung von IrO_2 + PbO in O_2-Atmosphäre

Nimmt man Fehlstellen im Anionengitter einer Pyrochlorstruktur oder einer CaF_2-Ueberstruktur an, so berechnet sich die Röntgendichte zu $\varrho_{Rö.} = 11,07\text{-}11,09\ g/cm^3$, die gut mit der gemessenen Dichte $10,94\ g/cm^3$ übereinstimmt.

Bei der Pb-Ru-Verbindung wurde lediglich, wie oben beschrieben, das Pb:Ru-Verhältnis zu 1:1 bestimmt. Nimmt man den gleichen Sauerstoffgehalt wie in der Iridiumverbindung an, so berechnet sich mit 8 Formeleinheiten $Pb_2Ru_2O_{6,7}$ pro Elementarzelle eine Röntgendichte von $\varrho_{Rö.} = 8,91\ g/cm^3$, die mit der pyknometrischen Dichte $\varrho_{pyk.} = 8,91\ g/cm^3$ übereinstimmt.

In Tabb. 11 sind die Röntgeninterferenzen der beiden Verbindungen angegeben. Die Gitterkonstanten betragen $a = 10,26_0$ Å für $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ und $a = 10,25_0$ Å für $Pb_2Ru_2O_{6,7}$.

Es ist auffallend, daß bei der Ruthenverbindung eine Reihe von Linien auftreten, die die Verdopplung der a-Achse auf 10,25 Å verlangen. Bei $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ dagegen sind es nur die zwei sehr schwachen

Tabelle 11

Zählrohraufnahmen von

$Pb_2Ir_2O_{6+x}$ $Pb_2Ru_2O_{6+x}$

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

kubisch a = 1o,26$_o$ Å kubisch a = 1o,25$_o$ Å

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ gef.	ber.	h k l	Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ gef.	ber.
				311	s	14,44	66,2	66,2
sst	15,o8	67,7	67,7	222	sst	15,1o	67,9	67,9
st	17,49	9o,3	9o,3	4oo	st	17,51	9o,5	9o,5
sss	19,13	1o7,4	1o7,2	331	s	19,14	1o7,5	1o7,5
sss	22,99	152,6	152,4	333/511	s	23,oo	152,7	152,7
st	25,16	18o,7	18o,6	44o	st	25,18	181,o	181,o
				531	ss	26,41	197,8	198,o
st	29,9o	248,5	248,3	622	st	29,92	248,8	248,9
m	31,38	271,o	271,o	444	m	31,42	271,8	271,5
				551/711	ss	32,49	288,5	288,5
				553	ss	35,29	333,2	333,7
s	36,93	361,o	36o,7	8oo α_1	s	36,97	361,7	361,5
s	37,oo	362,2	362,5	α_2	ss	37,o5	363,o	363,2
m	4o,89	428,5	428,3	662 α_1	m	4o,93	429,2	429,2
m	41,oo	43o,4	43o,5	α_2	m	41,o3	43o,9	431,3
m	42,2o	451,2	45o,9	84o α_1	m	42,23	451,7	451,8
m	42,3o	452,9	453,1	α_2	m	42,35	453,8	454,o
s-m	47,35	54o,9	541,o	844 α_1	s	47,4o	541,8	542,1
s-m	47,5o	543,6	543,7	α_2	s	47,55	544,4	544,8

Interferenzen 331 und 333. Bei einigen Präparaten wurde auch der Reflex 311 beobachtet, der aber mit einer PbO-Linie zusammenfällt.

Die sehr geringe Intensität der Interferenzen mit ungeraden Indizes (uuu) ist dadurch bedingt, daß in der Pyrochlorstruktur $A_2B_2O_7$ die Intensität dieser Interferenzen durch die Differenz der Strukturfaktoren der A- und B-Kationen gegeben ist. Da die Ordnungszahlen von Pb(=82) und Ir(=77) sehr nahe beieinander liegen, ist die Differenz sehr klein. Für die Rutheniumverbindung (Ordnungszahl von Ru = 44) ist die Differenz wesentlich höher, so daß hier diese Linien auftreten.

H. Hoekstra und S. Siegel[24] haben vor kurzem einen ähnlichen Fall an der Pyrochlorverbindung $Tl_2Pt_2O_7$ beobachtet, bei der sämtliche Ueberstrukturlinien fehlen. Auch hier läßt sich dieses Fehlen der Reflexe (uuu) durch die nahe beieinanderliegenden Ordnungszahlen (Pt:78 , Tl:81) erklären.

c) Leitfähigkeit von $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ und $Pb_2Ru_2O_{6,7}$

Bemerkenswert ist, daß die beiden Verbindungen eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen. Die an pulverförmigen Präparaten unter steigendem Druck gemessenen und auf den Druck ∞ extrapolierten Leitfähigkeiten ergaben sich bei $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ zu $\sigma \sim 35\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ und bei $Pb_2Ru_2O_{6,7}$ zu $\sigma \sim 1oo\ \Omega^{-1}cm^{-1}$.

8. Die Systeme Bi_2O_3-IrO_2 und Bi_2O_3-RuO_2

a) Bi_2O_3-IrO_2

Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, waren bis jetzt an ternären Ir- und Ru-Oxiden mit Hauptgruppenelementen nur die Bleiverbindungen bekannt. Für weitere Versuche, eine Verbindung mit einem Hauptgruppenelement zu erhalten, erschien Bi_2O_3 aussichts-

reich, da es eine ganze Reihe von ternären Oxiden zwischen Bi_2O_3 und einem Oxid MeO_2 mit vierwertigem Kation gibt (SiO_2, GeO_2, SnO_2, UO_2, TiO_2)[25, 26].

Von Bi_2O_3 sind bis jetzt vier Modifikationen bekannt:

α - Bi_2O_3, monoklin, bis ca. 720° stabil

δ - Bi_2O_3, kubisch, ist ab 720° bis zum Schmelzpunkt die beständigste Modifikation

β - Bi_2O_3, tetragonal, wird durch Abschrecken dünner Schichten aus der Schmelze erhalten. Die Modifikation hat eine Phasenbreite von $BiO_{1,5-1,75}$.

γ - Bi_2O_3, hat ein kubisch raumzentriertes Gitter. Die Existenz dieser Phase scheint nicht ganz gesichert zu sein.

Die bei Zimmertemperatur instabilen Phasen β, γ und δ können nach Sillén[24] durch den Einbau von Fremd-Ionen stabilisiert werden. So gibt es z.B. im System Bi_2O_3-SiO_2 eine kubische sogenannte γ^* - Modifikation mit a = 10,098 Å mit der Zusammensetzung

$$SiO_2 . 6\ Bi_2O_3$$

Im System Bi_2O_3-IrO_2 wurden mehrere Präparate durch Erhitzen der Ausgangsoxide auf 700 - 750°C an der Luft während 10-30 Stunden dargestellt. Die Farbe der Präparate reichte von tiefschwarz auf der IrO_2-reichen bis zu grau auf der Bi_2O_3-reichen Seite. Aufgrund der Zählrohraufnahmen ergibt sich folgendes Bild: Im Gebiet 1 IrO_2 : 0,5 Bi_2O_3 tritt eine kubische flächenzentrierte Phase neben nicht umgesetztem IrO_2 auf.

Im Bereich 1 IrO_2: 0,50-0,67 Bi_2O_3 ist nur die kubische Phase vorhanden. Die Gitterkonstanten sind wie folgt:

	a [Å]
IrO_2 . 0,5 Bi_2O_3	$10,35_2$
IrO_2 . 0,6 Bi_2O_3	$10,34_8$
IrO_2 . 0,67 Bi_2O_3	$10,33_2$

Erwähnt sei, daß nur bei einigen sehr gut durchkristallisierten Präparaten Interferenzen mit sehr schwacher Intensität auftreten, die eine Identitätsperiode von über 10 Å verlangen, vgl. Tab. 12.

Tabelle 12

Zählrohraufnahmen von

$IrO_2 . o,5 . Bi_2O_3$ = $Bi_2Ir_2O_7$ kubisch a=1o,35$_2$ Å

$RuO_2 . o,5 . Bi_2O_3$ = $Bi_2Ru_2O_7$ kubisch a=1o,27$_6$ Å

$IrO_2 . Bi_2O_3$ tetragonal a=9,99 Å, c=5,52 Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

$\sin^2\vartheta . 1o^3$ gef.	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ ber.	Int.	hkl	Int.	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ gef.	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ ber.	Int.	hkl	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ gef.	$\sin^2\vartheta . 1o^3$ ber.
			111	s	17,o	16,9	ss	211	5o,o	49,3
			311	m	61,6	61,8	st	221	67,2	67,o
66,2	66,5	sst	222	sst	67,[illegible]	67,5	ss	3o1	73,2	73,o
88,2	88,6	m-st	4oo	st	9o,2	9o,o	s	311	79,2	79,o
			331	m	1o6,9	1o7,o	m	112	89,5	89,1
15o,2	149,8	ss	333	s	151,8	152,o	st-m	412	178,4	178,7
177,3	177,5	m-st	44o	st	179,9	18o,2	s	521	191,5	192,1
			531	ss	197,o	197,o	ss	53o	2o2,9	2o3,o
244,o	244,o	m-st	622	st	247,6	247,5	ss	6oo	214,2	214,5
266,2	266,2	m	444	m	269,9	27o,o	st-m	54o	245,1	244,7
							s	63o	267,9	268,3

Bei der Zusammensetzung $IrO_2 . Bi_2O_3$ tritt eine tetragonale Phase mit a = 9,99$_4$ und c = 5,52$_o$ Å auf. Die Gitterkonstanten sind ähnlich denen der ß -Bi_2O_3-Modifikation (a = 1o,94 Å, c = 5,63 Å), doch ist es nicht mehr sinnvoll, bei einem Verhältnis von 1 IrO_2 : 2 Bi_2O_3 von einer durch Fremd-Ionen stabilisierten Phase zu sprechen. Vielmehr dürfte es sich hier um eine eigene Phase handeln. Tabelle 12 enthält die Indizierung je eines Präparats der kubischen und der tetragonalen Phase.

Ansätze mit mehr als 1 Mol Bi_2O_3 auf 1 Mol IrO_2 ergaben die tetragonale Phase neben nicht umgesetztem α-Bi_2O_3. Ob auch die tetragonale Phase einen Homogenitätsbereich besitzt, wurde nicht untersucht.

In der tetragonalen Phase ist ein Teil des Wismutoxids anscheinend nur locker gebunden. Behandelt man nämlich Präparate der tetragonalen Phase mit verdünnter HNO_3, so geht Bi_2O_3 in Lösung und es entsteht wieder die kubische Phase. Durch analytische Bestimmung des in Lösung gegangenen Wismutoxids ließ sich die Zusammensetzung des Rückstandes zu $IrO_2 . o,58\text{-}o,6o\ Bi_2O_3$ ermitteln. Damit reihen sich diese ausgewaschenen Präparate in den Bereich der kubischen Phase ein.

Die kubische Phase könnte CaF_2-Struktur besitzen, wie dies für δ-Bi_2O_3 ($a = 5,66_5$ Å bei 75o°C) und für δ^*-Bi_2O_3 nachgewiesen wurde. Da die Zusammensetzung aber nicht AO_2 entspricht, müssen entweder Lücken im Anionengitter auftreten oder Kationen auf Zwischengitterplätzen untergebracht werden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei der CaF_2-Struktur Fehlordnungen stets im Anionengitter auftreten (dies ist auch bei δ-Bi_2O_3 der Fall).

Aufgrund der Zusammensetzung der kubischen Phase auf der Bi_2O_3-armen Seite mit $IrO_2 . o,5\ Bi_2O_3 = IrBiO_{3,5} = Ir_2Bi_2O_7$ ist jedoch auch die Pyrochlorstruktur zu diskutieren. Für diese spricht einmal die Größe der Gitterkonstanten (über 1o Å) und zum anderen, daß im System RuO_2-Bi_2O_3 bei der Zusammensetzung $RuO_2 . o,5\ Bi_2O_3 = Bi_2Ru_2O_7$ eine kubische Verbindung mit $a = 1o,27_6$ Å auftritt, deren Interferenzen den Auslöschungsbedingungen für die Pyrochlorstruktur-Raumgruppe O_h^7- genügen(siehe dazu den folgenden Abschnitt). Für die Intensitätsunterschiede zwischen $Bi_2Ir_2O_7$ und $Bi_2Ru_2O_7$ gilt das Gleiche wie für die entsprechenden Bleiverbindungen (siehe S. 4o) Die Differenz im Streuvermögen zwischen Bi(Z = 83) und Ir(Z = 77) ist hier ebenfalls sehr klein.

Aus der Dichte ist leicht zwischen einer Struktur mit Kationen auf Zwischengitterplätzen oder mit Anionenlücken zu unterscheiden. Dagegen

erlaubt die Dichte nicht, zwischen der Pyrochlorstruktur und einer im Anionengitter fehlgeordneten CaF_2-Struktur zu unterscheiden.

In der folgenden Zusammenstellung sind für ein Präparat $IrO_2 . o,6\ Bi_2O_3$ mit a = $1o,34_8$ Å, dessen Dichte pyknometrisch zu $1o,62\ g/cm^3$ gefunden wurde, die für die verschiedenen Möglichkeiten mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle berechneten Dichtewerte aufgeführt.

Tabelle 13 Röntgendichte des Präparates $IrO_2 . o,6o\ Bi_2O_3$ $[g/cm^3]$

Berechnet für	$\varrho_{Rö.}$	
$(Bi_{2,524}Ir_{2,1o4})O_{8,o}$	12,73	CaF_2-Struktur, Kationen auf Zwischengitterplätzen
$(Bi_{2,18o}Ir_{1,82o})O_{6,92}$	1o,98	CaF_2-Struktur oder Pyrochlorstruktur, Kationengitter voll besetzt, Lücken im Anionengitter
$(Bi_{2,21o}Ir_{1,84o})O_{7,o}$	11,14	CaF_2-Gitter, Kationen auf Zwischengitterplätzen, Lücken im Anionengitter, oder Pyrochlorstruktur mit zusätzlich eingelagerten Kationen, Anionengitter vollständig.

Wie aus Tabelle 13 zu entnehmen, ist, stimmt die Pyknometerdichte ($1o,62\ g/cm^3$) am besten mit der für Fall 2 berechneten Dichte überein.

b) Bi_2O_3-RuO_2

Hier wurden nur zwei Präparate $RuO_2 . o,5\ Bi_2O_3$ und $RuO_2 . Bi_2O_3$ dargestellt. Sie konnten analog zu den Iridiumverbindungen durch

Glühen berechneter Mengen der Ausgangsoxide bei 700°C erhalten werden.

Die Röntgenaufnahme des Präparates $RuO_2 . 0,5\ Bi_2O_3$ zeigte deutlich die für die Pyrochlorstruktur typischen Ueberstrukturlinien und wurde mit $a = 10,27_6$ Å indiziert (s. Tab. 12).

Bei dem Präparat $RuO_2 . Bi_2O_3$ waren auf der Zählrohraufnahme nur die Linien der kubischen Verbindung und vor Wismutoxid sichtbar. Eine tetragonale Phase, wie sie im System IrO_2-Bi_2O_3 bei der entsprechenden Zusammensetzung auftritt, wurde hier nicht beobachtet.

9. Zur Stabilität der Pyrochlorstruktur und Diskussion der Strukturen der Blei- und Wismut-Iridium- und Rutheniumverbindungen

Die Pyrochlorstruktur ist mit der Fluoritstruktur nahe verwandt. Verbindungen vom Fluorittyp haben die ideale Zusammensetzung $(A,B)_4O_8$, während beim Pyrochlortyp 1/8 der Anionen fehlen und die allgemeine Formel $(A,B)_4O_7$ lautet.

Die Anionenlücken sind geordnet und bedingen somit eine Verdopplung der Gitterkonstanten der Fluoritstruktur. Durch die Ordnung der Anionenlücken treten gleichzeitig zwei verschiedene Lagen für die Kationen auf:

1) Lagen mit Achterkoordination (sechs nähere und zwei weitere Anionen), die von den größeren Kationen A besetzt werden.
2) Lagen mit Sechserkoordination, auf denen die kleineren Kationen B sitzen.

Bei der CaF_2-Struktur tritt nur die Koordinationszahl 8 auf.

In Abbildung 8 und 9 sind die CaF_2-Elementarzelle sowie ein Teil der Elementarzelle des Pyrochlors wiedergegeben. Die oktaedrische Umgebung der kleinen Kationen und die Achterkoordination der grösseren Kationen beim Pyrochlor ist gut zu sehen.

Die Stabilität von Pyrochlorverbindungen hängt nach Brisse und Knop[27] vom Verhältnis der Radien von A und B ab, wobei r_A/r_B zwischen 1,20 und 1,55 liegen soll. Die untere Grenze für r_B

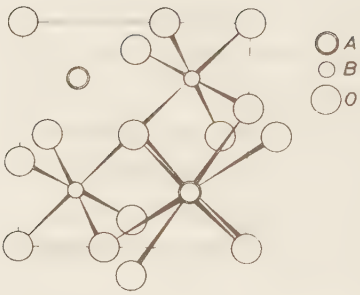


Abbildung 8: Atomlagen im Pyrochlortyp $A_2B_2O_7$

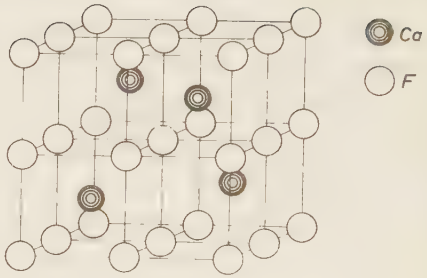


Abbildung 9: Struktur von CaF_2

beträgt o,62 Å (dies gilt für 3-4 und 2-5 Pyrochlore). Betrachtet man die Reihe der Pyrochlorverbindungen $SE_2Ir_2O_7$ [13] und $SE_2Ru_2O_7$ [17], so sind dort diese Forderungen erfüllt. Die Radien von Ir(IV) und Ru(IV) sind mit o,68 und o,67 Å größer als o,62 und das Verhältnis r_A/r_B liegt zwischen 1,25 (r_{Lu}/r_{Ir}) und 1,56 (r_{Pr}/r_{Ru}). Die Größe der Elementarzelle der Seltenen-Erd-iridate bzw. -ruthenate ist linear abhängig von der Größe der Ionenradien der Seltenen Erden.

Für die Verbindungen $Bi_2Ir_2O_7$ und $Bi_2Ru_2O_7$ beträgt das Verhältnis r_A/r_B 1,41 und 1,42. Die Abmessungen der Elementarzelle sind etwas größer als die der entsprechenden Gd-Verbindung ($Gd_2Ir_2O_7$: 1o,29 Å, Bi_2IrO_7: 1o,35 Å, $Gd_2Ru_2O_7$: 1o,23 Å, $Bi_2Ru_2O_7$: 1o,27 Å), obwohl der Ionenradius des Gadoliniums ungefähr gleich groß ist wie der des Wismuts. Außer den Ionenradien sind aber sicher auch noch andere Faktoren für die Größe der Elementarzelle maßgebend.

Das Auftreten der Pyrochlorstruktur bei diesen beiden Verbindungen steht somit in Einklang mit den vorstehenden Betrachtungen über die Größenverhältnisse der Ionen.

Für die Blei-Iridiumverbindung liegen die Verhältnisse anders: Geht man von der analytisch weitgehend gesicherten Zusammensetzung $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ aus, so ergeben sich hinsichtlich der Ladungsverteilung der Kationen 2 Möglichkeiten:

$$\text{I}\quad Pb_2^{II}(Ir_{0,6}^{IV}Ir_{1,4}^{V})O_{6,7} \qquad \text{und} \qquad \text{II}\quad (Pb_{1,3}^{II}Pb_{0,7}^{IV})Ir_2^{IV}O_{6,7}.$$

Im ersten Fall liegt Iridium, im zweiten Fall Blei in zwei Oxydationsstufen nebeneinander vor. Da sich bei beiden Formulierungen Ionen des gleichen Metalls in 2 verschiedenen Oxydationsstufen auf identischen Gitterplätzen befinden, findet die hohe Leitfähigkeit der Verbindung eine einfache Erklärung. Eine dritte Möglichkeit der Formulierung mit beiden Metallen in 2 Oxydationsstufen kann wohl ausgeschlossen werden. Berechnet man das r_A/r_B-Verhältnis für die beiden Formulierungen, so erhält man unter Einsetzen der Ionenradien für Pb^{II} = 1,20 Å, Pb^{IV} = 0,84 Å, Ir^{IV} = 0,68 Å und Ir^{V} = 0,61 Å für I 1,89, für II 1,58. Der Wert für I liegt weit außerhalb des Existenzbereiches der kubischen Pyrochlorstruktur, so daß diese Formulierung mit Ir(IV) und Ir(V) mit ziemlicher Sicherheit ausscheidet. Erwähnt sei, daß sich zwar für $Pb_2Ta_2O_7$ und $Pb_2Nb_2O_7$ ähnlich hohe r_A/r_B-Werte (1,77 bzw. 1,74) berechnen, aber diese beiden Verbindungen kristallisieren in rhomboedrisch deformierten Strukturen[28].

Der r_A/r_B-Wert von 1,58 für II liegt an der oberen Grenze des Existenzbereiches für die kubische Pyrochlorstruktur (vgl. $Pr_2Ru_2O_7$ mit 1,56). Die Ladungsverteilung mit Pb(II) und Pb(IV) besitzt somit die größere Wahrscheinlichkeit. Ungewöhnlich ist dabei allerdings, daß zwei Ionen so unterschiedlicher Größe wie Pb(II) und Pb(IV) identische Plätze besetzen. In den Bleioxiden Pb_2O_3 und Pb_3O_4 nehmen die Pb(II)- und Pb(IV)-Ionen kristallographisch verschiedene Lagen ein und unterscheiden sich auch durch die Koordination[29]. In der hier untersuchten Blei-Iridiumverbindung wirkt vielleicht die Resonanz über den Elektronenaustausch $Pb^{2+} + Pb^{4+} \rightarrow Pb^{4+} + Pb^{2+}$

ausgleichend. Es sei vorweggenommen, daß auch das magnetische Verhalten von $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ mit einer Formulierung mit Ir(IV) nicht in Widerspruch steht.

1o. Versuche zur Darstellung weiterer ternärer Oxide mit Iridiumdioxid

Versuche zur Darstellung weiterer ternärer Oxide außer den bisher beschriebenen wurden stets auf die gleiche Weise durchgeführt: Aequimolare Gemische der Oxide mit IrO_2 wurden an Luft oder in evakuierten Quarzampullen für mehrere Stunden auf 7oo-1ooo°C erhitzt. Röntgenographisch wurde geprüft, ob eine Umsetzung eingetreten war. Es wurden Versuche mit folgenden Oxiden durchgeführt.

a) Oxide zweiwertiger Metalle

Da Iridium mit Calcium, Strontium und Barium zahlreiche ternäre Oxide bildet, lag es nahe, die Darstellung eines ternären Mg-Ir-oxides zu versuchen. Beim Glühen von $MgCO_3$ und IrO_2 in verschiedenen Verhältnissen trat bis 1ooo°C keine Verbindungsbildung ein.

Bei Oxiden der zweiwertigen Uebergangsmetalle, z.B. CdO, MnO und NiO, konnte keine Umsetzung mit IrO_2 festgestellt werden. Wurden Gemische von CoO und IrO_2 geglüht, so entstand stets Co_2O_3. Wenn die Reaktion im Vakuum durchgeführt wurde, so wurde dabei der entsprechende Anteil IrO_2 zur Ir-Metall reduziert.

b) MoO_3 und WO_3

Auch Versuche, diese beiden Oxide mit Iridiumdioxid zur Reaktion zu bringen, verliefen ergebnislos. Die Ausgangsoxide blieben unverändert erhalten.

II. Röntgenographische Strukturuntersuchung von Ca_2IrO_4 [30]

1. Züchtung der Einkristalle

Die Darstellung von Einkristallen gelang nach mehreren vergeblichen Versuchen mit $CaCl_2$ und K_2CO_3 als Schmelzmittel schließlich aus einer Natriumcarbonatschmelze.

Dazu wurden IrO_2 und $CaCO_3$ im Verhältnis 1:2 mit einem Ueberschuß von wasserfreiem Na_2CO_3 in einem Korundtiegel an der Luft auf 950°C erhitzt. Anschließend wurde die Schmelze mit Hilfe eines Programmreglers im Verlauf von 48 Stunden auf 650°C abgekühlt. Nach dem Auflösen des Schmelzkuchens in verdünnter HCl blieben neben Ca_2IrO_4-Pulver schwarze, dünne Nadeln sowie einige wenige Blättchen zurück. Die Debye-Scherrer-Aufnahme gepulverter Einkristalle stimmte mit den aus Ca_2IrO_4-Pulvern erhaltenen Aufnahmen überein.

2. Röntgenographische Untersuchungen

Von den Einkristallen wurde eine Nadel mit einem Durchmesser von 0,026-0,037 mm verwendet und röntgenographisch mit Hilfe einer Buerger-Kamera justiert (Nadelachse = Drehachse = [001]).

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurden von drei Schichtlinien (hk0, hk1, hk2) nach dem Mehrfilmverfahren je drei Aequiinklinations-Weissenbergaufnahmen hergestellt ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung).

Die Intensitäten wurden mit einem integrierenden Flying-Spot-Microdensitometer (Joyce-Loebl) gemessen und mit Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrekturen versehen.

Die zur Strukturaufklärung nötigen Rechnungen wurden mit einem Siemens-Rechner 2002 ausgeführt. Die endgültige Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate [31] erfolgte auf der IBM 7090 in Garching bei München. Die dabei verwendeten Atomformfaktoren wurden den International Tables [32] entnommen.

3. Bestimmung der Elementarzelle

Wie schon in Abschnitt I,3) erwähnt, wurde die Zählrohraufnahme zunächst hexagonal mit $a = 5,44_0$ und $c = 6,38_9$ Å indiziert. Aufgrund von Laue- und Präzessionsaufnahmen war eine Achsentransformation notwendig. Die endgültigen Gitterkonstanten lauten:

$$a = 9,42_3 \text{ [Å]} \qquad c = 3,19_5 \text{ [Å]} \qquad c/a = o,33_9$$

Die Elementarzelle enthält drei Formeleinheiten Ca_2IrO_4.

4. Bestimmung der Raumgruppe

Laue-Aufnahmen entlang der Nadelachse bestätigten die hexagonale Symmetrie.

Systematische Auslöschungen konnten nicht beobachtet werden. Jedoch weist die gleiche Intensität von Reflexen hkl und khl auf das Vorhandensein einer Symmetrieebene längs [oo1] hin. Damit kommen noch folgende Raumgruppen in Frage: D^3_{3h}-P$\bar{6}$ 2m, D^1_{6h}-P6/mmm, D^1_6-P622, C^1_{6v}-P6mm.

Die Abmessungen der c-Achse ($3,19_5$ Å) lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß ähnlich wie in IrO_2 (c=2,96 Å) und $CaIrO_3$ (a = 3,14 Å) längs der Nadelachse über Kanten verknüpfte Oktaeder vorliegen, in deren Zentren die Ir-Atome sitzen.

Weiterhin gilt für alle starken Reflexe die Bedingung h-k = 3n. Das deutet auf die Existenz einer kleinen Unterzelle mit $a' = a\sqrt{3} = 5,44_0$ Å für die am stärksten streuenden Ir-Atome hin. Aufgrund der obigen Bedingung und den Ergebnissen der nachfolgend besprochenen Patterson-Projektion wurden zunächst für Iridium die speziellen 1- und 2-zähligen Punktlagen ooz und 1/3, 2/3, z ; 2/3,1/3,z gewählt. Mit diesen Punktlagen war es aber unmöglich, eine oktaedrische Sauerstoffumgebung für die Ir-Atome aufzustellen.

Schließlich wurde ein zweites Strukturmodell angenommen, in dem Iridium eine dreizählige Lage einnimmt. Hier ist gleichzeitig die Oktaederumgebung und Verknüpfung möglich. Für dieses Modell

kam nur die Raumgruppe D_{3h}^{3}-P$\bar{6}$ 2m in Frage, die auch allen weiteren Berechnungen zugrunde liegt.

6. Patterson-Synthese

Für eine zweidimensionale Patterson-Synthese gilt:

$$P_{(uv)} = \frac{1}{A} \sum_{-\infty}^{+\infty} h \sum_{-\infty}^{+\infty} k \left| F_{(hko)} \right|^2 . \cos 2\pi (hu + kv)$$

$\frac{1}{A}$ wurde als Proportionalitätsfaktor vernachlässigt.

Die vom Nullpunkt zu den einzelnen Maxima der Projektion weisenden Vektoren geben Auskunft über Größe und Richtung interatomarer Abstände. Die Höhe der Maxima hängt von der Häufigkeit eines Vektors ab. Schweratome erzeugen die stärksten Maxima.

Die Patterson-Synthese wurde in der Projektion [oo1] mit 35 Reflexen (hko) durchgeführt.

Dazu war es zunächst notwendig, die gemessenen Intensitäten $I_{(hkl)}$ in die beobachteten relativen Strukturfaktoren F_o umzurechnen.

Den Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen gibt folgende Gleichung:

$$I_{(hkl)} = \text{prop.}\ F_{(hkl)}^2 . LP . H . T . A$$

prop. = Proportionalitätsfaktor

LP = Lorentz-Polarisationsfaktor

H = Flächenhäufigkeitsfaktor

T = Temperaturfaktor

A = Absorptionsfaktor

Die beobachteten Strukturfaktoren F_o werden nach folgender Formel berechnet:

$$F_{o(hkl)} = \sqrt{I_{(hkl)} . LP^{-1} . A^{-1} . H^{-1}}$$

Der Temperaturfaktor wird nicht bei der Berechnung der F_o sondern bei der Berechnung der F_c (berechnete Strukturfaktoren) berücksichtigt.

Der Flächenhäufigkeitsfaktor für Einkristallaufnahmen ist 1. Die reziproken Lorentz-Polarisationsfaktoren sind für jede Aufnahmetechnik tabelliert[32,33].

Für die Berechnung der Absorptionsfaktoren wurde die Einkristallnadel als zylindrisch angenommen. Mit einem mittleren Radius von R = o,oo16 mm und einer Absorption der Verbindung von μ_r = 1o51,9 cm^{-1} ergibt sich ein μ_rR-Wert von 1,7. Die Absorptionskorrekturen sind für zylindrische Kristalle in Abhängigkeit von μ_rR und $\sin^2\vartheta$ tabelliert. Die speziellen Korrekturen für Ca_2IrO_4 wurden aus einem $\sqrt{A^{-1}}$ - $\sin^2\vartheta$-Diagramm ermittelt.

Abbildung 1o bringt die Patterson-Projektion [oo1] von Ca_2IrO_4. Die Höhenlinien der Maxima in o,o und 1/3, 2/3; 2/3, 1/3 wurden nur ein Fünftel so dicht gewählt wie für die restlichen Maxima.

Abbildung 1o : Patterson-Projektion [oo1] von Ca_2IrO_4

6. Berechnung der Struktur, Fouriersynthese

Folgende Punktlagen stehen in der asymmetrischen Raumgruppe D_{3h}^{3}-P$\bar{6}$ 2m zur Verfügung, um die 3 Ir-, 6 Ca- und 12 O-Atome unterzubringen:

1a (z = o)	ooz
2b (z = 1/2)	
2c (z = o)	1/3 2/3 z ; 2/3 1/3 z
2d (z = 1/2)	
3f (z = o)	x, o, z ; o, x, z, ; $\bar{x}$, $\bar{x}$, z
3g (z = 1/2)	
6j (z = o)	x, y, z ; $\bar{y}$, x-y, z ; y-x, $\bar{x}$, z
6k (z = 1/2)	y, x, z ; $\bar{x}$, y-x, z ; x-y, $\bar{y}$, z

Einige weitere Punktlagen sind nicht angeführt, weil in ihnen jeweils zwei Atome im Abstand 2z übereinander liegen, was wegen der Kleinheit von c für alle z unmöglich ist.

Die Iridiumatome besetzen die Punktlage 3f, wobei der Patterson-Projektion ein Wert von x in der Nähe von 1/3 zu entnehmen ist. Von x_{Ir} = 1/3 ausgehend, ließ sich ein Strukturmodell aufstellen, das die postulierten kantenverknüpften Sauerstoffoktaeder enthielt. Die restlichen Lücken im Gitter wurden mit den Calciumatomen besetzt, die die Punktlagen 1a, 2d und 3g (x = o,72) einnehmen. Für die Sauerstoffatome wurden die Positionen 6j (x = o,44 ; y = o,22) und zweimal 3g (x = o,22 bzw. o,45) herangezogen.

Mit den Atomen in diesen Lagen wurden die Strukturfaktoren F_c berechnet:

$$F_{c(hkl)} = f_i \cdot e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

f_i ist der Atomformfaktor der Atome i auf dem Gitterplatz x_i, y_i, z_i und enthält bereits die früher schon erwähnte Temperaturkorrektur:

$$f_i = f_{oi} \cdot e^{-B\frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}}$$

Dabei ist f_{oi} der Atomformfaktor ohne Berücksichtigung der Temperaturkorrektur und B der Temperaturfaktor im engeren Sinn. B nimmt für jedes Element, bzw. in der Verfeinerung für jede Punktlage, individuelle Werte an. Im vorliegenden Fall wurden die Temperaturfaktoren von der $CaIrO_3$-Struktur[10] übernommen.

Die berechneten F_c werden den beobachteten F_o gegenübergestellt. Der Grad der Uebereinstimmung wird als R-Faktor angegeben:

$$R = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|}$$

F_o und F_c müssen vor der Berechnung von R auf gleichen Maßstab gebracht werden. Dafür wird der Normierungsfaktor

$k = \frac{\sum |F_o|}{\sum |F_c|}$ bestimmt und alle F_c mit k multipliziert.

Mit 35 Reflexen hko ergab sich für das erste Modell ein Zuverlässigkeitswert von R = o,46. Ein für 15 starke Reflexe (h-k = 3n) allein berechneter R-Wert ergab bereits R = o,179, während für die restlichen 2o Reflexe (h-k ≠ 3n) R = o,433 betrug. Das deutet darauf hin, daß die schweren Iridiumatome aus ihrer speziellen Lage x = 1/3 verschoben werden müssen, um so einen größeren Intensitätsbeitrag für die Reflexe (h-k ≠ 3n) zu erreichen. Der R-Wert verbesserte sich durch die Verschiebung wesentlich.

Mit Hilfe von trial-and-error- sowie Fourier-Methoden ließ sich das vorgeschlagene Strukturmodell bis zu o,116 für die o. Schichtlinie verbessern. Für die erste und zweite Schichtlinie ergaben sich ähnliche Werte (R_1 = o,12o , R_2 = o,136).

Für die Berechnung der Fouriersynthesen gilt folgendes: Die Elektronendichten eines Kristalls lassen sich mittels Fourierreihen darstellen. Aus der Elektronendichteverteilung kann man die Lage der Atome in der Elementarzelle erkennen.
Bei einer zweidimensionalen Projektion der Elektronendichten gilt für eine nicht zentrosymmetrische Struktur:

$$\varrho(X,Y) \quad \frac{1}{F}\sum_{-\infty}^{+\infty} h \sum_{\infty}^{+\infty} k \; F_{(hko)} \cdot e^{-2\pi i(hX + kY)}$$

$$\underbrace{\frac{1}{F}\sum_{\infty}^{\infty} h \sum_{-\infty}^{+\infty} k \; F_{(hko)} \cos 2\pi(hX + kY)}_{A} + \underbrace{\frac{1}{F}\sum_{-\infty}^{+\infty} h \sum_{-\infty}^{+\infty} k \; F_{(hko)} \sin 2\pi(hX - kY)}_{B}$$

Da $I_{beob.} = prop.F_o^2$, sind die beobachteten Strukturfaktoren nicht dem Vorzeichen, sondern nur dem Betrag nach bekannt. Erst wenn ein prinzipiell richtiges Modell gefunden wurde, können die Vorzeichen der daraus berechneten F_c für die F_o übernommen werden.

Für die nicht zentrosymmetrische Struktur des Ca_2IrO_4 mußten die F_o in einen Realteil A und einen Imaginärteil B zerlegt werden:

$$\operatorname{tg}\varphi \qquad \frac{B_c}{A_c} \qquad \frac{\sin\varphi}{\cos\varphi}$$

Die Vorzeichen wurden von A_c und B_c übernommen.

Abbildung 11 zeigt eine Fourierprojektion [o o 1] mit 35 beobachteten F_o. Vorzeichen und tg φ wurden aus der Strukturfaktorenrechnung des endgültigen Modells übernommen. Die Höhenlinien für die Elektronendichten der Iridiumatome wurden nur 1/4 so dicht gewählt wie für die restlichen Atome.

Die endgültige Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zu R = o,o84 (98 Reflexe hkl). Dabei zeigten einige Temperaturfaktoren die Tendenz, negative Werte anzunehmen und mußten daher gleich o gesetzt und von der Verfeinerung ausgeschlossen werden. Es ergaben sich folgende Parameter und mittlere Fehler (σ) für die 7 Atome in der asymmetrischen Einheit:

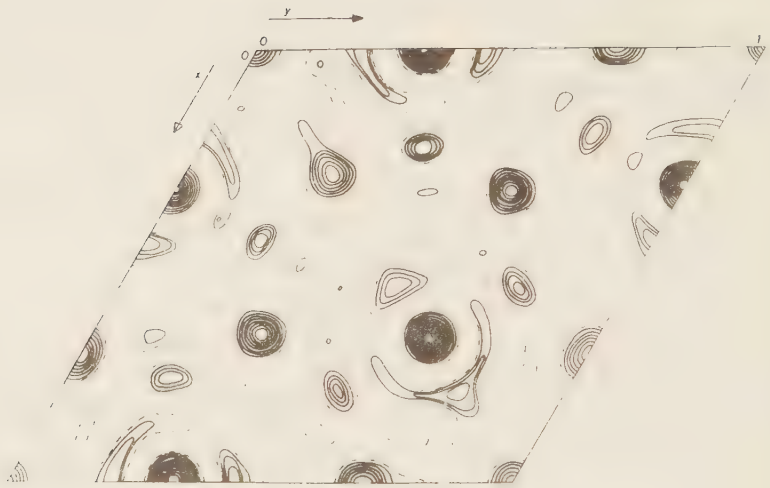


Abbildung 11 : Fourierprojektion [oo1] von Ca_2IrO_4

	x	y	z	σ	B $\left[\text{Å}^2\right]$
Ir(3f)	o, 3258_4	o	o	o, ooo5o	o, 265
Ca_I(1a)	o	o	o	-	3, 6o8
Ca_{II}(2d)	o, 33333	o, 66667	o, 5	-	o
Ca_{III}(3g)	o, 7o87	o	o, 5	o, oo332	1, 844
O_I(3g)	o, 1913	o	o, 5	o, oo811	o
O_{II}(3g)	o, 4549	o	o, 5	o, oo853	o
O_{III}(6j)	o, 4531	o, 242o	o	o, oo815	1, o68

Die mit diesen Parametern berechneten Strukturfaktoren F_c sind in Tabelle 14 den entsprechend skalierten beobachteten Werten F_o gegenübergestellt.

Tabelle 14

Beobachtete Strukturfaktoren $|F_o|$ und berechnete Strukturfaktoren

$$|F_c| = \sqrt{A^2 + B^2}$$

hkl	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$	hkl	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$	hkl	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
11o	154,794	176,912	111	211,919	2o2,622	112	174,24o	136,349
2oo	48,273	22,597	211	72,842	61,21o	2o2	24,288	17,799
21o	18,443	6,885	221	194,81o	2o9,332	212	14,52o	9,o88
22o	142,749	146,763	3o1	139,755	124,619	222	132,66o	121,454
3oo	212,666	246,813	311	42,18o	36,985	3o2	198,66o	187,634
31o	28,418	19,427	321	3o,4o7	33,o65	312	18,216	8,578
32o	42,9o9	37,65o	331	142,55o	147,115	322	34,848	29,351
33o	196,669	212,344	4o1	27,1o4	21,261	332	165,528	168,861
4oo	84,878	75,366	411	183,799	181,8o1	4o2	5o,o28	45,878
41o	143,973	133,525	421	46,o76	44,777	412	8o,916	113,627
43o	34,252	35,279	431	16,177	2o,511	432	26,136	26,7o7
44o	1o6,333	1o5,o51	441	14o,o93	143,964	442	92,664	93,7o9
51o	32,84o	29,389	511	25,833	3o,335	5o2	9,5o4	13,87o
52o	125,153	127,762	521	139,755	139,25o	512	25,o8o	24,317
53o	57,777	41,77o	531	2o,666	22,29o	522	1o9,56o	11o,538
55o	11o,o97	11o,997	541	45,822	42,o44	532	4o,92o	35,647
6oo	182,554	185,176	551	124,678	12o,925	542	12,276	17,o36
61o	28,o41	29,749	6o1	1oo,793	1o2,523	552	92,136	97,5o4
62o	35,193	31,185	611	34,981	36,951	6o2	149,16o	153,928
63o	149,336	137,218	621	36,675	4o,734	612	25,o8o	22,941
64o	27,477	28,o93	631	95,372	1oo,269	622	22,7o4	27,824
65o	25,595	27,o83	641	14,991	23,343	632	114,576	12o,353
66o	1o6,333	111,663	651	31,677	28,935	642	25,o8o	23,682
7oo	43,286	44,829	711	124,254	124,338	7o2	3o,624	34,773
71o	122,33o	128,9o5	721	2o,243	22,382	712	1o8,24o	112,713
73o	4o,557	37,384	731	3o,492	38,o15	722	1o,296	2o,933
74o	89,771	9o,o64	741	116,462	115,269	732	32,472	3o,291
55o	18,82o	32,542	811	43,789	39,871	8o2	33,264	29,318
8oo	36,699	32,3o4	821	1o8,416	1o3,551	812	29,o4o	31,322
81o	33,687	34,635	9o1	96,3o3	93,751	822	8o,52o	91,99o
82o	1oo,122	1o3,159	911	31,254	31,239	9o2	116,82o	123,366
85o		84,268	921	22,36o	29,448			
9oo	148,2o7	139,492						
91o	18,537	23,355						
92o	24,277	3o,623						
93o		97,881						
1ooo	39,o51	37,o25						
1o1o		83,864						

7. Diskussion der Struktur

In Abb. 12 ist die Elementarzelle von Ca_2IrO_4 in der Projektion [oo1] dargestellt. Die Struktur ist asymmetrisch, weist aber eine Symmetrieebene auf.

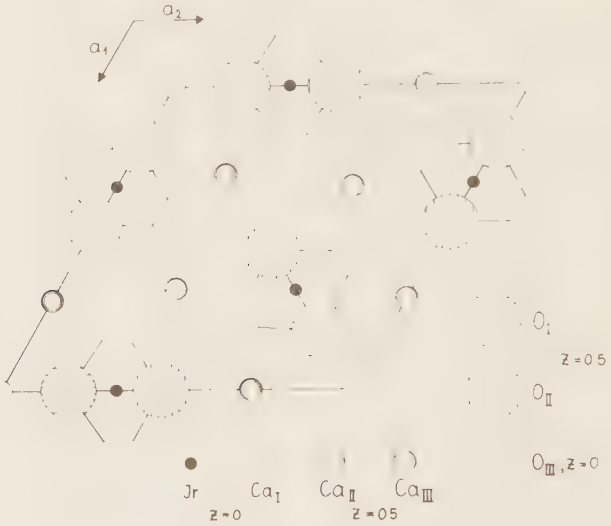


Abbildung 12 : Ca_2IrO_4-Struktur . Projektion [oo1]

Das Gitter ist aus Anionenoktaedern aufgebaut, die durch gemeinsame Kanten zu isolierten Ketten verknüpft sind. Durch die eine Kantenlänge der Oktaeder ist die Gitterkonstante der Verbindung in Richtung der Ketten gegeben (c-Achse).

Dieselben Oktaederketten treten auch in $CaIrO_3$ und IrO_2 auf, nur sind die Oktaeder dort noch jeweils zu IrO_3-Schichten bzw. dreidimensional verknüpft. Die ähnlichen Gitterabmessungen ($c_{IrO_2} = 2,96$ Å , $a_{CaIrO_3} = 3,14_5$ Å , $a_{Ca_2IrO_4} = 3,19_5$ Å) hatten ja auch, wie früher erwähnt (s.S. 50), zur Annahme der Oktaeder-

ketten geführt.

Die Oktaederlücken sind von den Iridiumatomen besetzt. Die Ir-Ir-Abstände senkrecht zur Nadelachse sind nicht gleich, wodurch jeweils drei Oktaederketten näher zusammengerückt sind. Diese Ketten sind um 120° (in Richtung der c-Achse) gegeneinander verdreht.

Im Ca_2IrO_4 sind die IrO_6-Oktaeder etwas stärker verzerrt als im $CaIrO_3$. Dort drückt sich die Verzerrung vor allem in unterschiedlichen Ir-O-Abständen (1,94 und 2,07 Å) aus. Bei Ca_2IrO_4 dagegen sind die Iridium-Sauerstoffabstände innerhalb der Fehlergrenzen gleich und betragen im Mittel 2,01 Å. Dafür zeigen die Sauerstoffabstände im IrO_6-Oktaeder des Ca_2IrO_4 größere Unterschiede. Besonders auffallend ist der kleine Wert von 2,48 Å für die gemeinsame Oktaederkante. Auch beim $CaIrO_3$ ist der kleinste Sauerstoffabstand (2,68 Å) bei den entsprechenden Atomen zu finden.
Zwischen den Oktaederketten befinden sich die Calciumatome, für die sich Koordinationszahlen von 6 (Ca_I), 7 (Ca_{III}) und 9 (Ca_{II}) ergeben. In $CaIrO_3$ tritt nur die Koordinationszahl 9 für die Ca-Atome auf. Die Ca-O-Abstände in den beiden ternären Calcium-Iridiumoxiden sind ähnlich, die kleinsten Werte betragen 2,37 Å (Ca_2IrO_4) und 2,39 Å ($CaIrO_3$), gegenüber 2,40 Å im Calciumoxid.
In Tabelle 15 sind die Abstände und Winkel in der Elementarzelle aufgeführt. Wegen der geringen Streukraft der leichten Sauerstoffatome konnten deren Parameter nicht allzu genau bestimmt werden. Daher sind sämtliche O-O- und ebenso alle Ir-O- und Ca-O-Abstände mit einem durchschnittlichen Fehler von etwa 4 % behaftet.

Tabelle 15 Abstände und Winkel in der Elementarzelle von Ca_2IrO_4

$Ir-O_{III}$	1,98 Å	(2)	Ca_I-O_I	2,41 Å	(6)
$Ir-O_{II}$	2,01 Å	(2)	Ca_I-O_{III}	3,70 Å	(6)
$Ir-O_I$	2,04 Å	(2)	$Ca_{II}-O_{III}$	2,37 Å	(6)
			$Ca_{II}-O_{II}$	2,75 Å	(3)

Fortsetzung von Tabelle 15

O_I-O_{II}	2,48 Å	(2)	Ca_{III}-O_{II}	2,39 Å	(1)
O_{II}-O_{III}	2,79 Å	(4)	Ca_{III}-O_{III}	2,41 Å	(4)
O_I-O_{III}	2,87 Å	(4)	Ca_{III}-O_I	2,42 Å	(2)
O_I-O_I' c =	3,19 Å	(2)			
			Ir-Ir	5,32 Å	(2)
O_I-Ir-O_{II}	75,2°	(2)		5,5o Å	(4)
O_{II}-Ir-O_{III}	89,o°	(4)			
O_I-Ir-O_{III}	91,1°	(4)	Ca_I-Ir	3,o7 Å	(3)
O_I-Ir-O_I'	1o3,1°	(1)			
O_{II}-Ir-O_{II}'	1o5,5°	(1)	Ca_I-Ca_{III}	3,18 Å	(6)
O_{III}-Ir-O_{III}'	176,6°	(1)	Ca_{II}-Ca_{III}	3,36 Å	(3)

Abschließend soll noch auf die Aehnlichkeit der Struktur von Ca_2IrO_4 mit den Strukturen des monoklinen Na_2CuF_4 [34] und des rhombischen Sr_2PbO_4 [35] verwiesen werden.

Wie für Ca_2IrO_4 ist auch für die beiden anderen Strukturen die Kantenverknüpfung von Anionenoktaedern zu Ketten, die gegeneinander verdreht sind, charakteristisch. In den Oktaedermitten sitzt das kleinere Kation (Ir, Cu, Pb). Die größeren Kationen (Ca, Na, Sr) sind zwischen den Ketten verteilt, wobei eine charakteristische siebener-Koordination auftritt. Bei Na_2CuF_4 und Sr_2PbO_4 liegt ausschließlich diese Koordination vor.

Dem Mathematischen Institut der Universität Tübingen, das Rechenzeit auf dem Siemensrechner 2oo2 der DFG zur Verfügung gestellt hat, möchte ich für seine Hilfe danken. Für die Rechenprogramme danke ich den Herrn Dozenten Dr. Ehlich und Dr. Niethammer, Herrn Dr. Bärninghausen und Herrn von Plehwe. Herrn Dr. Huber danke ich für seine Unterstützung bei den Rechnungen auf der IBM 7o9o.

II. Magnetische Untersuchungen an ternären und quaternären Iridiumoxiden sowie einigen ternären Ruthenium- und Rhodiumoxiden

Allgemeines über den Magnetismus von Elementen der 2. und 3. Uebergangsreihe mit besonderer Berücksichtigung der Platinmetalle Ir, Ru und Rh

Bevor die Ergebnisse der magnetischen Messungen mitgeteilt und diskutiert werden, soll kurz das magnetische Verhalten der Uebergangselemente besprochen werden.

Der Magnetismus einer paramagnetischen Substanz hängt von folgenden Faktoren ab:

a) von der Zahl der ungepaarten Elektronen,

b) von der Größe der Multiplettaufspaltung $h\nu$ im Vergleich zur thermischen Energie kT,

c) von der Symmetrie und Stärke des Ligandenfeldes der das Zentralatom umgebenden Ionen.

Aufgrund dieser Faktoren lassen sich verschiedene Typen von paramagnetischem Verhalten unterscheiden:

Wenn die Multiplettaufspaltung groß gegenüber kT ist ($h\nu \gg kT$), und die ungepaarten Elektronen, die für den Paramagnetismus verantwortlich sind, von äußeren Ligandenfeldeinflüssen abgeschirmt sind, dann tritt "ideales" magnetisches Verhalten auf. Es gilt:

$$\chi_{Mol} = \frac{N\beta^2}{3kT} \cdot g^2 \cdot J(J+1)$$

bzw. $$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\,.$$

wobei χ_{Mol} = Molsuszeptibilität
N = Loschmidtsche Zahl
β = Bohrsches Magneton
k = Boltzmannsche Konstante
g = Landé-Faktor
J = Gesamtdrehimpulsquantenzahl
$\mu_{eff.}$ = effektives magnetisches Moment

Der Landé-Faktor beträgt $g = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$

wobei S = Gesamtspinquantenzahl

L = Gesamtbahnimpulsquantenzahl .

Dieses ideale Verhalten findet man bei den Seltenen Erdmetallen.

Ist die Multiplettaufspaltung klein gegenüber kT ($kT \gg h\nu$), dann koppeln Gesamtspin- und Gesamtbahnmoment nicht mehr zu einem Gesamtdrehmoment J, sondern L und S koppeln jedes für sich mit dem äußeren Feld:

$$\mu_{eff} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

Dieses Verhalten tritt nur bei einigen Elementen der 1. Uebergangsreihe mit den Konfigurationen $3d^6$, $3d^7$ und $3d^8$ auf.

Für den Fall, daß der Energieunterschied $h\nu$ zwischen dem Grundzustand und den höheren J-Termen vergleichbar ist mit der thermischen Energie kT, ist eine Temperaturverteilung über die verschiedenen Terme gemäß dem Boltzmannschen e-Satz zu berücksichtigen. Der Ausdruck für χ_{Mol} bzw. μ_{eff} wird hier sehr kompliziert. Beispiele sind Eu(III) und Sm(III).

Die magnetischen Momente der Elemente der 1. Uebergangsreihe stimmen meistens weder mit der Gleichung für große noch mit der für kleine Multiplettaufspaltung überein. Die beste Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wird mit der einfachen Beziehung

$$\mu_{eff} = \sqrt{4S(S+1)}$$

erreicht ("spin-only"-Wert). Die Kopplung der Spin- und Bahnmomente ist hier sehr schwach. Die freie Einstellbarkeit der Bahnmomente im Magnetfeld wird durch äußere Ligandeneinflüsse verhindert, daher kann der Beitrag L(L+1) vernachlässigt werden.

Bei den höheren Uebergangselementen stimmen die gefundenen magnetischen Momente mit keinem der bisher erwähnten Fälle überein. Nach Figgis[36] gehören Komplexe dieser Elemente dem "spin-paired"-Typ an. Während bei der ersten Reihe der Uebergangselemente in der Regel "spin-free"-Komplexe vorliegen und "spin-paired"-Komplexe

nur durch ein starkes Ligandenfeld erzwungen werden können, treten diese bei den Uebergangselementen der 2. und 3. Reihe in der Regel auf. Im Fall eines oktaedrischen Ligandenfeldes wird die Verteilung von 5 d-Elektronen also nicht $d_\varepsilon^3 d_\gamma^2$ sein, sondern d_ε^5.

Aber auch beim Vorhandensein von ungepaarten Elektronen treten meistens Abweichungen vom "spin-only"-Wert auf, und zwar sowohl nach oben wie auch nach unten. Dies ist durch die mit steigender Ordnungszahl rasch zunehmende Stärke der Spin-Bahnkopplung bedingt.

Kotani[37] hat die magnetischen Eigenschaften verschiedener d^n-Zustände in Abhängigkeit von kT/A berechnet, wobei A die Spin-Bahnkopplungskonstante bedeutet. Er hat dabei folgende idealisierende Annahmen gemacht:

a) Es liegt der "spin-paired"-Typ vor.
b) Die Zentral-Ionen haben keinerlei direkte oder indirekte Wechselwirkungen miteinander.
c) Die Liganden umgeben das Zentral-Ion in kubischer Symmetrie in Form eines Oktaeders.
d) Es besteht L-S-Kopplung.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abb. 13 dargestellt.

Die Spin-Bahnkopplungskonstanten der Elemente der 1. Uebergangsreihe sind klein (bis ~ 1oo cm^{-1}). Da kT bei Zimmertemperatur ~ 2oo cm^{-1} beträgt, liegt kT/A für diese Elemente im Bereich von o,2 - 1,o. In diesem Bereich sind die Abweichungen der Kotani-Kurven vom "spin-only"-Wert nicht allzu groß und daher die Uebereinstimmung berechneter und gefundener magnetischer Momente recht gut.

Für große Werte von A (bis 6ooo cm^{-1}), also für die schweren Elemente, ist kT/A in der Größenordnung von o,o2-o,1. In diesem Bereich sind anomale magnetische Momente mit starker Temperaturabhängigkeit zu erwarten. So wurde z.B. für $K_2OsCl_6(d^4)$ ein μ_{eff} von 1,4o BM. bei Zimmertemperatur gefunden. Wie nach der Kurve für d^4 in Abb. 13b zu erwarten ist, ändert sich das Moment

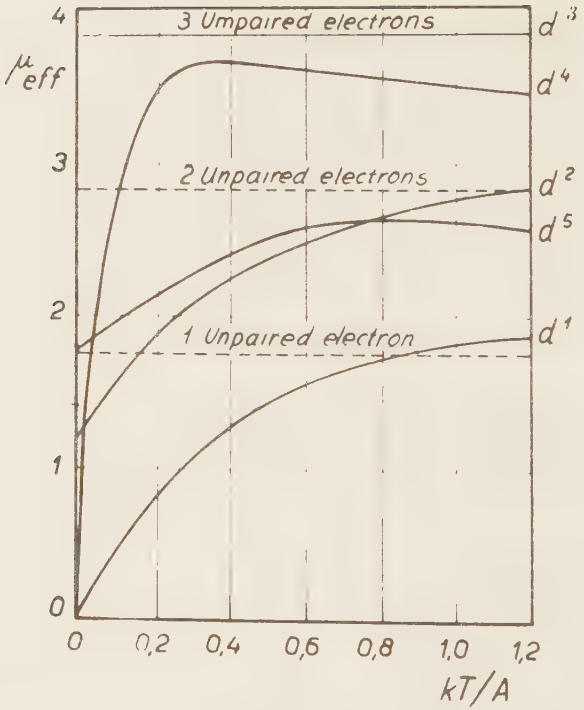
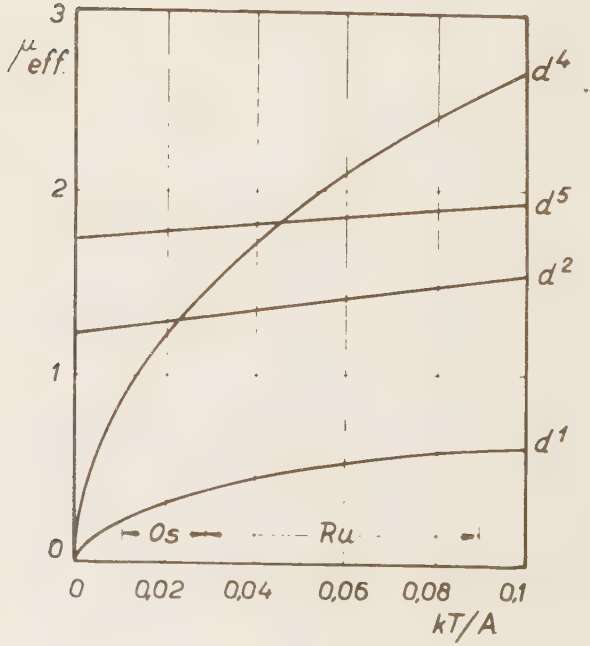


Abbildung 13 a



"Kotani - Kurven"

Abbildung 13 b

ungefähr proportional $\sqrt{T}$. Entsprechend der Berechnung $\mu_{eff} = 2,84 \sqrt{X \cdot T}$ sollte die Suszeptibilität von K_2OsCl_6 temperaturabhängig sein. Dies wurde auch tatsächlich gefunden.

Die Ueberprüfung der Theorie an anderen Verbindungen -hauptsächlich mit Pt-Metallen als Zentralatom- führte meist zu qualitativ richtigen Ergebnissen. Eine exakte Uebereinstimmung ist nicht zu erwarten, da die obigen Annahmen nicht immer zutreffen. So tritt z.B. bei den schwersten Elementen neben der L-S-Kopplung zunehmend j-j-Kopplung auf. Weiterhin ist bei oxydischen Verbindungen mit Me-Me- oder Me-O-Me-Wechselwirkungen zu rechnen, die ebenfalls die Größe des gemessenen Momentes stark beeinflussen. In der folgenden Zusammenstellung sind die für die verschiedenen Wertigkeitsstufen von Iridium, Rhodium und Ruthenium nach der Theorie zu erwartenden Suszeptibilitäten bzw. magnetischen Momente angegeben.

Tabelle 16

t_{2g}^6 Ir(III) und Rh(III): Diamagnetismus oder nur ganz schwacher Paramagnetismus.

Ru(II) : Diamagnetismus

t_{2g}^5 Ir(IV) : A beträgt für Ir(IV) etwa 5000 cm^{-1}. Für einen "spin-paired"-Typ sollte $\mu \sim 1,8$ BM. betragen.

Rh(IV) : Die Spin-Bahnkopplungskonstante ist in der 2. Uebergangsreihe kleiner als in der 3. Reihe (vgl. Ir(IV)). Für Rh(IV) liegt sie bei etwa 1600 cm^{-1}. Für μ ist ein nur schwach temperaturabhängiger Wert $\mu \sim 2,0$ BM. zu erwarten.

Ru(III) : A ist hier nur 1180 cm^{-1}. Das Moment sollte ebenso wie bei Rh(IV) $\mu \sim 2,0$ BM. und nur schwach temperaturabhängig sein.

Fortsetzung von Tabelle 16

d^4 Ir(V) : Mit A ~ 275o cm^{-1} ist eine temperaturunabhängige Suszeptibilität von ca. 6oo.1o^{-6} cgs/Mol zu erwarten.

Ru(IV) : Wegen der verhältnismäßig kleinen A-Konstanten von ca. 7oo cm^{-1} sollte das Moment ~2,9 BM. betragen und mit der Temperatur abnehmen.

d^3 Ir(VI) : A ist mit 6ooo cm^{-1} sehr groß. Das magnetische Moment wird reduziert durch einen Korrekturfaktor (1-4A/1oDq), der von der Wechselwirkung höherer Terme mit dem Grundterm rührt. (1o Dq = Aufspaltung der Terme.) Bei oktaedrischer Umgebung sollte μ_{eff} bei 3,o5 BM. liegen.

Ru(V) : Hier gilt das Gleiche. Mit A = 5oo cm^{-1} und 1o Dq ~2o ooo cm^{-1} ist für μ ein temperaturunabhängiger Wert von ca. 3,5 BM. zu erwarten.

d^2 Ru(VI) : Mit A = 85o cm^{-1} sollte bei 3oo°K μ ~ 1,5 BM. betragen.

2. Ergebnisse der magnetischen Messungen

Die Messungen wurden nach der Zylindermethode von Gouy im Bereich von 83-453°K durchgeführt. Es wurde bei 3-4 verschiedenen Feldstärken zwischen 1o16 und 71oo Oe gemessen[38].

Die Suszeptibilitäten der untersuchten Verbindungen waren im allgemeinen feldstärkenunabhängig. In den Fällen, wo eine geringe Feldstärkenabhängigkeit infolge von ferromagnetischen Verunreinigungen auftrat, wurde in bekannter Weise auf H_∞ extrapoliert. Bei zwei Verbindungen, $CaIrO_3$ und $BaIrO_3$, trat bei tiefer Temperatur spontane Magnetisierung auf. Wie hier vorgegangen wurde, ist bei der Besprech der betreffenden Verbindungen ausgeführt.

Bei der Berechnung der auf ein Grammatom des magnetisch wirksamen Kations bezogenen Molsuszeptibilitäten, χ_{Me}, wurden die folgenden diamagnetischen Inkremente berücksichtigt [39]:

Tabelle 17 Diamagnetische Inkremente[39] $-\chi \cdot 10^6$

Ir^{4+}	29	Li^{+}	o,6	La^{3+}	2o
Ir^{5+}	2o	Ca^{2+}	8	Ce^{3+}	2o
Ir^{6+}	1o[+)]	Sr^{2+}	15	Ce^{4+}	17
Ru^{3+}	23	Ba^{2+}	32		
Ru^{4+}	18	Pb^{2+}	28	O^{2-}	12
Rh^{3+}	22	Pb^{4+}	26		
Rh^{4+}	18	Bi^{3+}	25		

+) dieser Wert wurde durch Extrapolation erhalten.

Die magnetischen Momente wurden nach

$$\mu_{eff} = 2,84 \sqrt{\chi_{Mol} \cdot T}$$

berechnet.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Form der $1/\chi$-T-Diagramme dargestellt. (Abb. 14 bis 17.) Eine vergleichende Uebersicht soll Tabb. 18 geben, in der die bei 293°K gemessenen Suszeptibilitäten, χ_{Me} und die μ_{eff}-Werte zusammen mit einigen kurzen, das magnetische Verhalten charakterisierenden Bemerkungen zu finden sind. Eine ausführliche Wiedergabe der Meßwerte findet sich im experimentellen Teil (s.S. 94).

Tabelle 18 Iridium(IV)-Verbindungen

	$\chi_{Ir} \cdot 10^6$ bei 293°K	μ_{eff}	Bemerkungen
Li_8IrO_6	1o54	1,58	Zwischen 15o und 4oo°K ist das Curie-Weißsche Gesetz mit $\Theta \approx -85°$ erfüllt.
Ca_2IrO_4	795	1,37	Erniedrigter χ_{Mol}-Wert, $1/\chi$ ist linear von T abhängig, aber sehr hoher Θ-Wert.

Fortsetzung von Tabelle 18

	$\chi_{Ir} \cdot 10^6$ bei 293°K	μ_{eff}	Bemerkungen
$CaIrO_3$	416	o,99	Unterhalb T = 118°K starke Feldstärkenabhängigkeit.
Ba_2IrO_4	199	o,69	Temperaturunabhängige Suszeptibilität.
$BaIrO_3$	342	o,9o	Unterhalb T = 189°K stark feldstärkenabhängig.
$Ba_2LaIrO_{5,5}$	857	1,42	Erniedrigte Suszeptibilität ähnlich wie bei Ca_2IrO_4, Curie-Weißsches Gesetz wird nic befolgt.
Ba_2CeIrO_6	737	1,32	
$Pb_2Ir_2O_{6,7}$	326	o,88	Stark erniedrigte Suszeptibilität. $1/\chi$ nicht linear von T abhängig.
$Bi_2Ir_2O_7$	26o	o,78	Sehr geringe Temperaturabhängigkeit.
	Iridium(V)- und Iridium(VI)-Verbindungen		
Ba_3IrO_6	2118	2,24	Gültigkeit des Curie-Weißschen Gesetzes mit $\Theta = -146°$.
Sr_3IrO_6	2o6o	2,21	Bis ca. 25o°K gleiches Verhalten wie Ba_3IrO_6, $\Theta = -12o°$, unterhalb T = 23o°K Werte durch Verunreinigung mit Sr_2IrO_4 verfälscht.
$Ba_2IrO_{4,5}$	1476	1,87	Oberhalb 3oo°K geringe Abweichungen vom Curie-Weißschen Gesetz.
	Rhodiumverbindungen		
	$\chi_{Rh} \cdot 10^6$ bei 293°K	μ_{eff}	
$BaRhO_3$	3oo	o,84	Stark erniedrigte Suszeptibilität, geringe Temperaturabhängigkeit. Zum Unterschied zu $BaIrO_3$ bis 83°K nicht feldstärkenabhängig.

Fortsetzung von Tabelle 18

	$\chi_{Rh} \cdot 10^6$ bei 293°K	μ_{eff}	Bemerkungen
Ba_2RhO_4	541	1,13	χ_{Rh} von 450 bis 83°K mit sinkender Temperatur stark abfallend.

Rutheniumverbindung

	$\chi_{Ru} \cdot 10^6$ bei 293°K	μ_{eff}	
$Bi_2Ru_2O_7$	300	0,85	Sehr schwache Temperaturabhängigkeit.

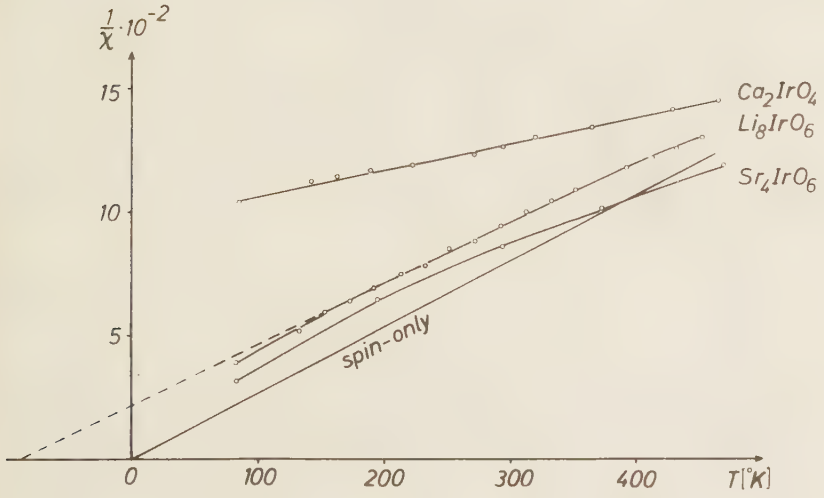


Abbildung 14 : 1/χ-T-Diagramm einiger ternärer Iridiumoxide sowie "spin-only"-Gerade, berechnet für Ir(IV).

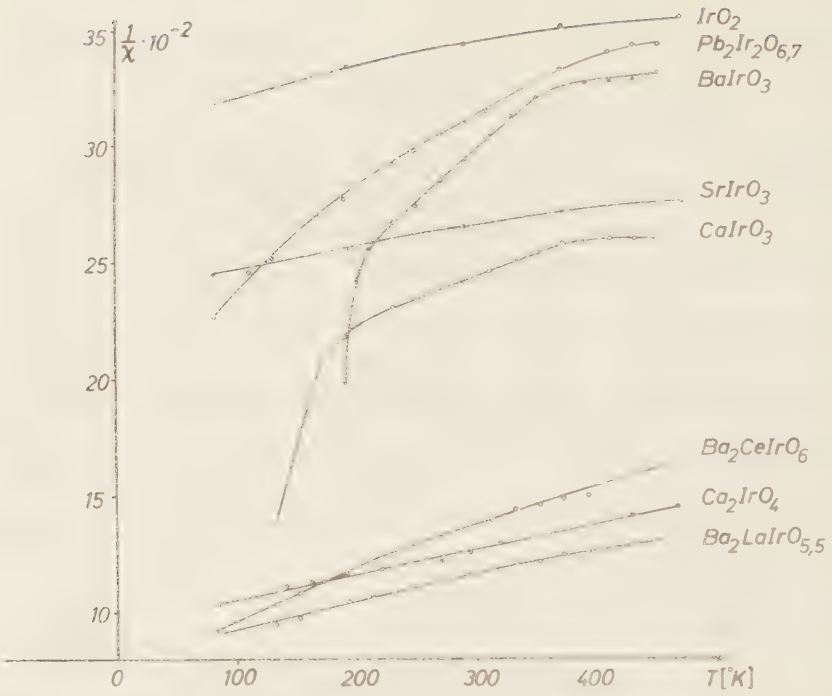


Abbildung 15: 1/X-T-Diagramm einiger ternärer und quaternärer Iridiumoxide.

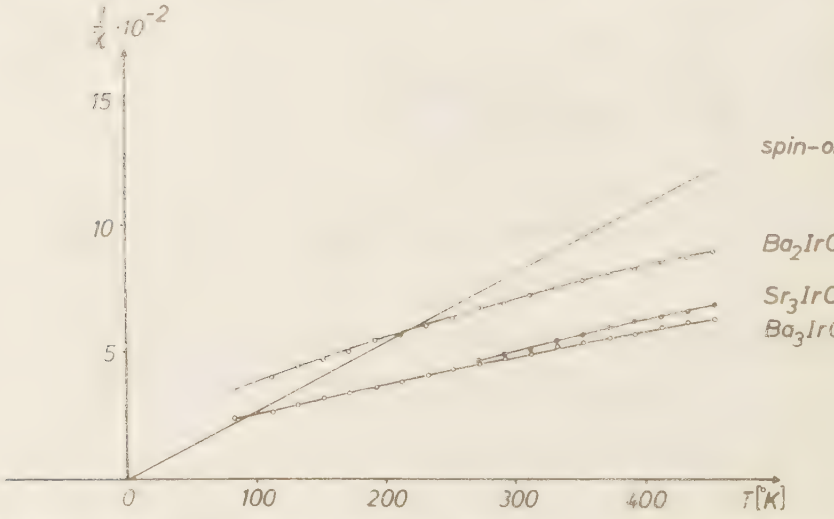


Abbildung 16: 1/X-T-Diagramm einiger Erdalkali-Iridiumoxide sowie "spin-only"-Gerade berechnet für Ir(IV).

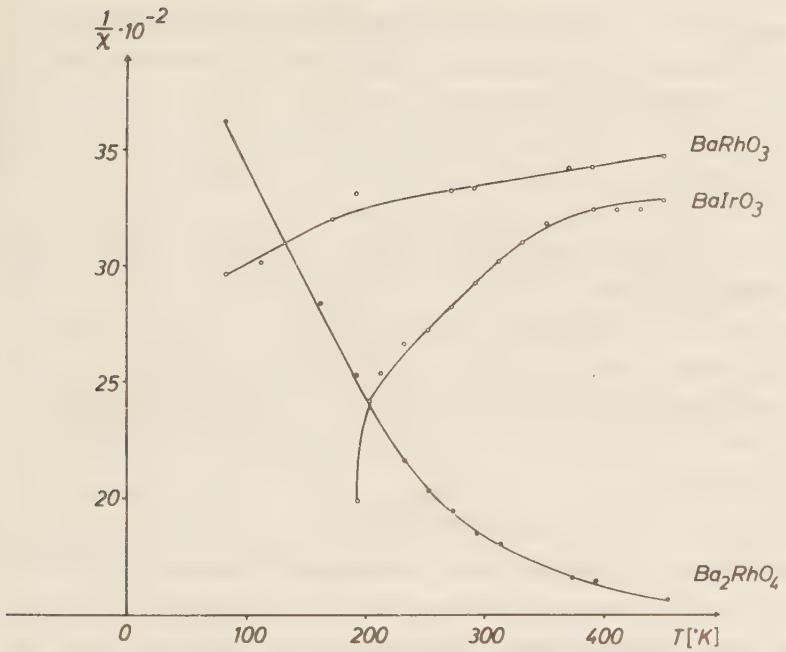


Abbildung 17 : $1/\chi$-T-Diagramm von $BaRhO_3$, Ba_2RhO_4 und $BaIrO_3$.

3. Diskussion der Ergebnisse

Das magnetische Verhalten der untersuchten Iridiumverbindungen ist sehr uneinheitlich. Es treten hohe, aber auch ungewöhnlich niedrige Suszeptibilitäten auf, das Curie-Weißsche Gesetz wird nur in einigen Fällen befolgt und dann meist auch nur in einem bestimmten Temperaturbereich. Ueberraschend ist auch, daß die Suszeptibilitäten der zwei Verbindungen $CaIrO_3$ und $BaIrO_3$ bei tiefen Temperaturen stark feldstärkenabhängig sind. Allgemein läßt sich nur sagen, daß in allen Verbindungen mehr oder weniger starke magnetische Wechselwirkungen zwischen den Iridium-Kationen vorliegen müssen. Da aber in der Mehrzahl der Fälle die Strukturen der Verbindungen noch unbekannt sind, lassen sich keine Aussagen über die Art der Wechselwirkungen machen.

Im folgenden werden Verbindungen gleichen Formeltyps zusammenhängend behandelt. Dabei sollen auch Ergebnisse der magnetischen Messungen von Rodi[11] berücksichtigt werden.

a) Li_8IrO_6 (Abb. 14)

Von allen hier untersuchten Verbindungen zeigt Li_8IrO_6 die geringsten Abweichungen von dem für "freie" Ir(IV)-Ionen zu erwartenden Verhalten. Im $1/\chi$-T-Diagramm liegen die Werte von T ~ 400°K bis ca. 150°K auf einer Geraden, die extrapoliert einen Θ-Wert von -85° ergibt. Der μ_{eff}-Wert mit 1,58 BM. liegt unter dem theoretischen Wert für Ir(IV) von 1,8 BM. . Berechnet man das Moment nach Curie-Weiß

$$\mu_{CW.} = 2{,}84\sqrt{\chi(T-\Theta)}$$

so erhält man μ = 1,80 BM., d.h. bei hohen Temperaturen strebt das Moment dem theoretischen Wert zu.
Es überrascht, daß in dieser magnetisch stark "verdünnten" Verbindung immer noch schwache Wechselwirkungen zwischen den in isolierten IrO_6-Oktaedern angeordneten Ir-Ionen bei einem Ir-Ir-Abstand von 5,39 Å auftreten. Die von Rodi untersuchte Verbindung Sr_4IrO_6, in der gleichfalls voneinander getrennte IrO_6-Oktaeder vorliegen, zeigt ein ganz ähnliches Verhalten (vgl. Abb. 14). Erwähnt sei, daß sich selbst in den Chlorokomplexen K_2IrCl_6 und $(NH_4)_2IrCl_6$ noch schwacher Antiferromagnetismus bemerkbar macht, wie aus dem Auftreten von Neélpunkten bei sehr tiefen Temperaturen eindeutig hervorgeht[36].

b) Ca_2IrO_4, Sr_2IrO_4 und Ba_2IrO_4 (Abb. 14)

In der gegenüber Li_8IrO_6 magnetisch "konzentrierteren" Calciumverbindung sind die antiferromagnetischen Wechselwirkungen wesentlich stärker als in der Lithiumverbindung. Der μ_{eff}-Wert beträgt bei 293°K 1,37 BM. . Die $1/\chi$-T-Kurve verläuft zwar geradlinig, aber

die Neigung ist gering, so daß sich ein Θ -Wert von einigen hundert Graden ergibt.

Das Gitter von Ca_2IrO_4 ist in der c-Richtung aus über Kanten verknüpften IrO_6-Oktaedern aufgebaut (s. Abschnitt II). Der Ir-Ir-Abstand in dieser Richtung ist mit 3,19 Å nur wenig größer als im IrO_2 (2,96 Å), der Winkel Ir-O-Ir in Richtung der c-Achse beträgt ca. $1o4^{o}$. Vermutlich erfolgt die Kopplung zwischen den Ir-Ionen über die O-Atome längs der Oktaederketten. Da die einzelnen Oktaederketten nicht über gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind und zwischen ihnen noch die Ca-Ionen liegen, ist eine die Suszeptibilität erniedrigende stärkere Wechselwirkung zwischen den Ir-Ionen benachbarter Ketten unwahrscheinlich.

Die Bariumverbindung, Ba_2IrO_4, deren Struktur noch nicht bestimmt ist, zeigt insofern ein ungewöhnliches Verhalten, als die Suszeptibilität mit $\chi_{Ir} = 199.1o^{-6}$ noch unter der des IrO_2 liegt und zudem temperaturunabhängig ist. Da an der Oxydationsstufe +4 für das Iridium in dieser Verbindung aufgrund der Sauerstoffbestimmung nicht zu zweifeln ist und eine Disproportionierung in Ir(III) und Ir(V) auszuschließen ist, muß eine sehr starke Kopplungsmöglichkeit im Gitter -vielleicht über einen $18o^{o}$-Austausch- bestehen. Eine Strukturaufklärung dieser Verbindung wäre deshalb besonders wünschenswert.

Die Strontiumverbindung, Sr_2IrO_4, die in der K_2NiF_4-Struktur kristallisiert, verhält sich wieder ganz anders. Sie besitzt nach Rodi einen Curie-Punkt bei $235\text{-}24o^{o}K$, unterhalb dieser Temperatur tritt schwacher Ferromagnetismus mit einem Moment von $2,2.1o^{-2}$ BM. auf.

Das so grundlegend verschiedenartige Verhalten der drei nahe verwandten Verbindungen kann nur durch die verschiedenen Strukturen verursacht sein.

c) $CaIrO_3$, $SrIrO_3$ und $BaIrO_3$ (Abb. 15)

Ein ähnlich uneinheitliches Bild wie bei den vorstehend behandelten 2:1 Erdalkali-Iridiumverbindungen ergibt sich auch für die 1:1-Verbindungen. Die Strontiumverbindung zeigt bis $83^{o}K$ einen schwachen und mit sinkender Temperatur nur wenig ansteigenden Paramagnetismus. Die Suszeptibilitäten liegen etwas höher als die von IrO_2. Beiden gemeinsam ist metallische Leitfähigkeit.

Dagegen tritt bei der Barium- und der Calciumverbindung im Gebiet tiefer Temperaturen spontane Magnetisierung auf. Die Suszeptibilitäten sind bei hohen Temperaturen ($350-450^{o}K$) sehr niedrig, nehmen mit sinkender Temperatur dann zu, wobei sich im $1/\chi$-T-Diagramm in einem begrenzten Bereich ein geradliniger Verlauf der Kurven ergibt, um dann im Gebiet um $200^{o}K$ stark anzusteigen. Dieser Verlauf ist charakteristisch für ferrimagnetische Verbindungen. Unterhalb T = $200^{o}K$ wurden sehr hohe und feldstärkenabhängige Suszeptibilitäten gemessen. Ein solches Verhalten findet sich, wie schon erwähnt, bei Sr_2IrO_4 (siehe oben). Es ist zuerst bei einigen im rhombischen Perowskitgitter ($GdFeO_3$-Typ) kristallisierenden Ferriten beobachtet und näher untersucht worden und wird in der Literatur oft als "schwacher" oder "parasitärer" Ferromagnetismus bezeichnet. Auch einige ternäre Fluoride wie $NaNiF_3$ und $RbNiF_3$ zeigen diese Erscheinung[40].

Zur Berechnung der spontanen Magnetisierung, J_g, und des den feldstärkenabhängigen Teil der Suszeptibilität verursachenden magnetischen Moments, μ_B, wurde, wie bei Rodi[11] ausführlich beschrieben ist, vorgegangen.

Für die gemessenen Grammsuszeptibilitäten gilt im feldstärkenabhängigen Teil die Beziehung:

$$\chi_g = \chi_{go} + J_g \frac{2H_{max} - H_s}{H_{max}^2}$$

Darin bedeuten χ_g = gemessene Suszeptibilität

χ_{go} = feldstärkenunabhängiger Teil der Suszeptibilität

J_g = spontane Magnetisierung pro Gramm
H_{max} = Feldstärke im Mittelpunkt des Magnetfeldes
H_s = Sättigungsfeldstärke

Trägt man also die gemessenen Grammsuszeptibilitäten gegen $\frac{2H_{max}-H_s}{H^2_{max}}$ auf, so ergeben sich bei richtiger Wahl von H_s Geraden, aus deren Steigung man die spontane Magnetisierung pro Gramm entnehmen kann.

In den beiden vorliegenden Fällen ergaben sich nur dann Geraden, wenn H_s gleich H_{max} gewählt wurde. Die graphische Darstellung findet sich im experimentellen Teil (s.S.92/93). Die aus den Steigungen ermittelten Werte für J_g sind in Tabelle 19 angegeben.

Tabelle 19

Spontane Magnetisierung J_g für $CaIrO_3$ und $BaIrO_3$ $\left[\frac{Oe.cm^3}{g}\right]$

$CaIrO_3$		$BaIrO_3$	
T [°K]	$J_g.1o^2$	T [°K]	$J_g.1o^2$
83	55,6	83	31,7
95	53,3	113	3o,o
98	46,6	133	27,5
1o1	36,4	153	25,o
1o3	35,o	173	17,5
1o8	28,4	183	8,7
113	13,7	187	5,5
118	o,83	193	3,o
127	o,16	213	3,o

In Abb. 18 sind die J_g-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Bei beiden Kurven nimmt die spontane Magnetisierung in einem schmalen Temperaturbereich sehr stark ab. Der Punkt mit dem größten Abfall im J_g-T-Diagramm ist der Curie-Punkt. Er liegt für $CaIrO_3$ bei ca. 118°K und für $BaIrO_3$ bei ungefähr 189°K.

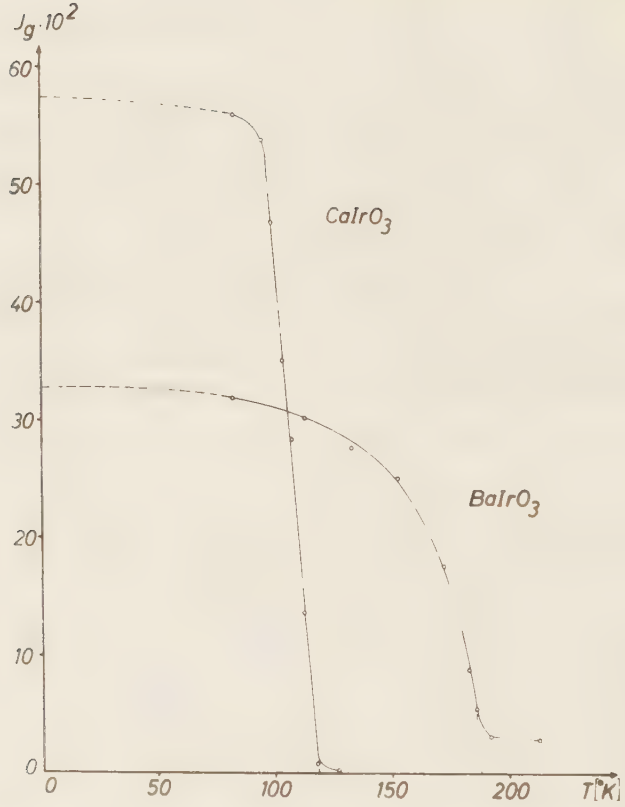


Abbildung 18 : Spontane Magnetisierung als Funktion der Temperatur

Extrapoliert man die Kurven im J_g-T-Diagramm auf T = o , so erhält man die Größe J_{go}, mit deren Hilfe man das Sättigungsmoment, μ_B, berechnen kann:

$$\mu_B = \frac{J_{go} \cdot MG}{ß \cdot N_L}$$

wobei MG = Molekulargewicht

ß = Bohrsches Magneton ($9,27.1o^{-21}$)

N_L = Loschmidtsche Zahl ist.

Für $BaIrO_3$ läßt sich die Kurve im J_g-T-Diagramm gut extrapolieren, es ergibt sich $J_{go} = 31,3.10^{-2}$ Oe.cm^3/g und damit $\mu_B = 2,12.10^{-2}$.

Bei $CaIrO_3$ ist die Extrapolation nicht so eindeutig möglich, da sich erst bei der Temperatur der flüssigen Luft die Kurve abzuflachen beginnt. Mit J_{go} = ca. 57.10^{-2} erhält man für μ_B ungefähr $2,87.10^{-2}$ BM.

Einen ähnlichen Wert, μ_B $2,20.10^{-2}$ BM. hat Rodi[11] für Sr_2IrO_4 gefunden. Der Curie-Punkt liegt dort zwischen 235 und 240°K.

Sättigungsmomente dieser Größenordnung, die auch bei $NaNiF_3$ und NH_4NiF_3 auftreten[40], sind anscheinend typisch für den parasitären Ferromagnetismus. Im Vergleich zu dem Sättigungsmoment des ferromagnetischen Nickels mit etwa 0,6 BM. sind sie jedoch verhältnismäßig klein.

Nach Bozorth[41] kommt die spontane Magnetisierung dadurch zustande, daß durch das Kristallfeld die Orientierung der antiparallel gerichteten Spinmomente im magnetischen Untergitter etwas gestört wird, so daß senkrecht zur Austauschrichtung ein schwaches Moment resultiert.

Warum der schwache Ferromagnetismus gerade bei $CaIrO_3$ und $BaIrO_3$ und nicht bei $SrIrO_3$ auftritt, ist ohne Kenntnis der magnetischen Strukturen der drei Verbindungen nicht zu erklären. Die Kristallstrukturen der Verbindungen sind verschieden, aber nur die der Calciumverbindung ist bekannt. Im $CaIrO_3$ sind ähnlich wie in der Verbindung Ca_2IrO_4 die IrO_6-Oktaeder über gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft, die aber in $CaIrO_3$ über gemeinsame Ecken noch zu IrO_3-Schichten verbunden sind. Wegen einer Verkantung der Oktaederketten beträgt der Ir-O-Ir-Winkel zwischen den Ir-Ionen benachbarter Ketten nur 140°. Ein starker Superaustausch in dieser Richtung ist gut möglich.

d) $Ba_2LaIrO_{5,5}$, Ba_2CeIrO_6 (Abb. 15)

Die magnetischen Messungen sollten hier dazu dienen, die Wertigkeit des Iridiums in der Barium-Lanthan- und der Barium-Cer-Verbindung zu bestimmen. Wie schon in Abschnitt I,6) besprochen ist, gehören diese beiden Verbindungen zu einer Reihe Ba_2SEIrO_6, die in der Ba_2CaWO_6-Struktur kristallisiert. Nach Seubert tritt hier das Iridium 5-wertig und das Seltene Erdmetall 3-wertig auf.

Für das magnetische Verhalten läßt sich folgende Voraussage machen: Das 3-wertige Lanthan ist diamagnetisch, für Iridium(V) ist ein schwacher, temperaturunabhängiger Paramagnetismus zu erwarten. Die Lanthanverbindung sollte also eine niedrige und temperaturunabhängige Suszeptibilität zeigen.
Dreiwertiges Cer mit der Elektronenkonfiguration $4f^1$ besitzt ein Moment von 2,5 BM. entsprechend einer Suszeptibilität von 2640.10^{-6} bei $293^{\circ}K$. Da das Ir(V) wenig zum Magnetismus beisteuert, sollte die Verbindung Ba_2CeIrO_6 einen sehr hohen Paramagnetismus aufweisen, der annähernd das Curie-Weißsche Gesetz mit einem kleinen Θ -Wert befolgt. Antiferromagnetismus tritt bei den Ionen der Seltenen Erden praktisch nicht auf, so daß eine Erniedrigung der theoretischen Werte für die Suszeptibilitäten hier nicht zu erwarten ist.
Für die Cerverbindung ist aber auch noch eine Konstitution mit Cer(IV) und Iridium(IV) zu diskutieren. Diese Ladungsverteilung ist sogar wahrscheinlicher, denn Ce(III) ist ein Reduktionsmittel und Ir(V) muß oxydierende Eigenschaften besitzen. In der Verbindung $Ba_2Ce(IV)Ir(IV)O_6$ ist nur das Ir(IV) magnetisch wirksam, denn Ce(IV) ist diamagnetisch.
Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sprechen im Fall der Cerverbindung eindeutig gegen eine Formulierung mit Ce(III) und Ir(V). Die Suszeptibilitäten liegen in der Größenordnung der Werte von

Ca_2IrO_4 und auch die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ist ähnlich, vgl. Abb. 15. Die Verbindung ist also als Barium-Cer(IV)-Iridium(IV)-oxid zu formulieren.

Da die Lanthanverbindung ein ganz ähnliches magnetisches Verhalten wie die Cer-Verbindung zeigt und die Suszeptibilitäten für eine Verbindung mit Ir(V) zu hoch sind, muß auch hier Iridium 4-wertig vorliegen.

Die Formel der Verbindung, die von Seubert ohne Analysendaten mit Ba_2LaIrO_6 angegeben ist, muß also $Ba_2LaIrO_{5,5}$ lauten. Dem entsprechend treten Lücken im Sauerstoffgitter auf. Auf Seite 34 ist schon darauf hingewiesen, daß die pyknometrische Dichte mit dieser Formel besser in Einklang zu bringen ist. Die noch bestehenden Abweichungen von der Röntgendichte lassen sich vielleicht damit erklären, daß die Kristalle durch das Sauerstoffdefizit im Gitter stark fehlgeordnet sind. Ein Hinweis darauf sind auch die verhältnismäßig breiten Interferenzen auf den Zählrohraufnahmen, während die Cerverbindung wesentlich schärfere Interferenzen liefert.

Nach dem hier an der Lanthan- und Cer-Verbindung magnetisch erbrachten Beweis, daß Iridium in der Oxydationsstufe +4 vorliegt, ist es sehr wahrscheinlich, daß auch in anderen Verbindungen dieser Reihe nur 4-wertiges Iridium auftritt und die allgemeine Formel dieser Verbindungsklasse $Ba_2SEIrO_{5,5}$ ist, mit Ausnahme der Cer-, Praseodym- und Terbiumverbindung, siehe dazu die Bemerkungen über den Gang der Gitterkonstanten auf Seite 33.

e) $Bi_2Ir_2O_7$ und $Bi_2Ru_2O_7$

Diese beiden Verbindungen sollen hier zusammen besprochen werden, weil sie wahrscheinlich beide im Pyrochlorgitter kristallisieren (s.S. 43) und sich im magnetischen Verhalten kaum unterscheiden.

Bei den magnetischen Messungen traten folgende Schwierigkeiten auf: Die scheinbaren Gewichtsänderungen ΔW waren so klein, daß die Röhrchenkorrektur meistens mehr als ΔW betrug. Außerdem

waren besonders bei tiefen Temperaturen die vom automatischen Schreiber registrierten Kurven sehr schlecht auszuwerten. Die erhaltenen χ_g-Werte sind also hier mit einem größeren Fehler als sonst üblich behaftet. Mit diesen Einschränkungen ergibt sich für $Bi_2Ir_2O_7$ ein Wert χ_{Ir} von 25o-26o.1o^{-6}, für das etwas Wismut-reichere Präparat $Bi_2Ir_2O_7$.o,2Bi_2O_3(= IrO_2.o,6Bi_2O_3) in guter Uebereinstimmung damit χ_{Ir} = 24o-245.1o^{-6} . Beide Werte sind temperaturunabhängig.

An $Bi_2Ru_2O_7$ wurde bei Temperaturen unterhalb 293°K ein χ_{Ru} von 29o-3oo.1o^{-6} gemessen, bei höheren Temperaturen stieg der Wert geringfügig bis 32o.1o^{-6} an.

Die sowohl für Ir(IV) als auch für Ru(IV) (s.Tab.16) ungewöhnlich niedrigen und zudem praktisch temperaturunabhängigen Suszeptibilitäten weisen auf starke antiferromagnetische Kopplungen hin. Für einen Superaustausch Me-O-Me bietet die Pyrochlorstruktur in den über gemeinsame Ecken dreidimensional verknüpften IrO_6- bzw. RuO_6-Oktaedern besonders günstige Möglichkeiten.

f) $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ (Abb. 15)

Für diese Verbindung sind, wie in Abschnitt I,9) ausführlich dargelegt worden ist, aufgrund ihrer Zusammensetzung zwei Formulierungen zu diskutieren: einmal mit Pb(II) und Pb(IV), zum anderen mit Ir(IV) und Ir(V). Beide Möglichkeiten können die hohe elektrische Leitfähigkeit der Verbindung erklären. Magnetisch ist jedoch keine Entscheidung zu treffen, denn Blei(II) und Blei(IV) sind beide diamagnetisch. Wenn Iridium 4- und 5-wertig vorläge, wären niedrigere Suszeptibilitäten als für Iridium(IV) allein zu erwarten. Da die Verbindung jedoch in der Pyrochlorstruktur kristallisiert, ist, ähnlich wie bei $Bi_2Ir_2O_7$, mit starkem Antiferromagnetismus zu rechnen.

Die $1/\chi$-T-Kurve zeigt im oberen Verlauf eine große Aehnlichkeit mit der von $BaIrO_3$, doch macht sich hier bis 83°K keine Feldstärkenabhängigkeit bemerkbar. Möglich ist, daß diese erst bei noch tieferen

Temperaturen auftritt; der Kurvenverlauf mit dem ziemlich starken Abfall der $1/\chi$-Werte mit sinkender Temperatur könnte dafür sprechen. Die gefundenen Werte für Zimmertemperatur sind: $\chi_{Ir} = 326.10^{-6}$ und $\mu_{eff} = 0,88$ BM.

Für die aufgrund des Radienverhältnisses $r_{Pb}:r_{Ir}$ abgeleitete Formulierung $(Pb^{2+}_{1,3}Pb^{4+}_{0,7})Ir_2O_{6,7}$ mit Ir(IV) läßt sich aus den magnetischen Messungen als einziges Argument anführen, daß Ir(V) bisher in anderen oxydischen Verbindungen nicht nachgewiesen werden konnte, siehe dazu die Ergebnisse an den Verbindungen unter d) und h).

g) Sr_3IrO_6 und Ba_3IrO_6 (Abb. 16)

Die beiden Verbindungen zeigen im untersuchten Temperaturbereich weitgehende Uebereinstimmung im magnetischen Verhalten. Die Strontiumverbindung, die durch geringe, röntgenographisch gerade noch nachweisbare Mengen von Sr_2IrO_4 verunreinigt war, konnte nur bis $T = 250^{\circ}$ gemessen werden, weil sich unterhalb dieser Temperatur die starke Feldstärkenabhängigkeit von Sr_2IrO_4 störend bemerkbar machte.

Aus der Abb. 16 ist zu ersehen, daß die Suszeptibilitäten beträchtlich höher als der theoretische Wert für freie Ir(IV)-Ionen liegen. Beide Verbindungen gehorchen dem Curie-Weißschen Gesetz mit $\Theta = -146^{\circ}$ (Ba_3IrO_6) bzw. -120° (Sr_3IrO_6). Die Momente betragen bei Zimmertemperatur $\mu = 2,24$ bzw. $2,21$ BM. . Diese Werte sind mit dem für 6-wertiges Iridium zu erwartenden Wert von $\mu = 3,0$ BM. verträglich. Daß der Antiferromagnetismus hier nur verhältnismäßig schwach ist, wird aus der Struktur der Verbindungen ($(NH_4)_3FeF_6$-Typ) verständlich, denn im Gitter sind die IrO_6-Oktaeder nicht über gemeinsame Kanten oder Ecken miteinander verknüpft.

Die magnetischen Messungen bestätigen somit die Oxydationsstufe +6 für Iridium in diesen Verbindungen.

h) $Ba_2IrO_{4,5}$ (Abb. 16)

Die magnetischen Eigenschaften von $Ba_2IrO_{4,5}$ sind unvereinbar mit der Annahme, daß in dieser Verbindung Ir(V) vorliegt, siehe die Uebersichtstabelle Seite 65 . Die $1/\chi$-T-Kurve läßt oberhalb T = 300° eine geringe Abweichung vom Curie-Weißschen Gesetz erkennen.

Für Zimmertemperatur ergeben sich χ = 1476 und μ_{eff} = 1,87 BM. Da die analytische Zusammensetzung der Verbindung einwandfrei gesichert ist, muß das Iridium in dieser Verbindung in den Oxydationsstufen +4 und +6 nebeneinander auftreten. Dem entspricht, daß die $1/\chi$-T-Kurve sich zwischen die der Ir(VI)- und der Ir(IV)-Verbindungen einreiht. Mit dem Suszeptibilitätswert von Ir(IV) im Ca_2IrO_4 und dem von Ir(VI) im Ba_3IrO_6 erhält man bei 293°K für die mittlere Suszeptibilität, χ_{Ir}, in der Verbindung $Ba_2IrO_{4,5}$ einen Wert von $\chi_{Ir} = 1456.10^{-6}$, der mit dem gefundenen Wert (s.o.) sehr gut übereinstimmt.

Nachdem die magnetischen Messungen sowohl für die Verbindungen $Ba_2LaIrO_{5,5}$ und Ba_2CeIrO_6 sowie hier für $Ba_2IrO_{4,5}$ einwandfrei ergeben haben, daß kein Iridium(V) vorliegt, erscheint es fraglich, ob in oxydischen Verbindungen überhaupt Ir(V) existiert. Von Iridium(V)-Verbindungen sind bisher nur IrF_5 und die Komplexe vom Typ $A^{I}IrF_6$ mit A = Na, K, NH_4 bekannt, deren magnetisches Verhalten durchaus normal ist, d.h. sie zeigen niedrige, temperaturunabhängige Suszeptibilitäten.

i) Rhodiumverbindungen: $BaRhO_3$ und Ba_2RhO_4 (Abb. 17)

Da $BaRhO_3$ und $BaIrO_3$ in verwandten Strukturen kristallisieren und weiterhin Rh(IV) und Ir(IV) die gleiche Elektronenkonfiguration d^5 haben, sollte man für beide Verbindungen ein ähnliches magnetisches Verhalten erwarten.

Beiden gemeinsam ist, daß die χ-Werte bei hohen Temperaturen sehr niedrig sind. Für $BaIrO_3$ steigen sie aber mit sinkender Temperatur stark an und es tritt schwacher Ferromagnetismus auf, bei $BaRhO_3$ bleiben die χ-Werte niedrig, die Aenderung mit der Temperatur ist gering. Es ist nicht auszuschließen, daß auch die Rhodiumverbindung bei Temperaturen unter $83^{o}K$ ferromagnetisch wird. Gemeinsam ist beiden Verbindungen, daß starke Wechselwirkungen zwischen den Kationen auftreten. Die bei $293^{o}K$ gemessenen Werte für $BaRhO_3$ sind: $\chi_{Rh} = 300.10^{-6}$, $\mu_{eff} = 0,84$ BM.
Ein von allen hier untersuchten Verbindungen abweichendes Verhalten zeigt Ba_2RhO_4. Die Suszeptibilität fällt mit der Temperatur stark ab, d.h. es muß oberhalb $450^{o}K$ ein deutlich ausgeprägter Neélpunkt auftreten. Leider waren Messungen bei höheren Temperaturen mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht möglich. Im Vergleich zum Ba_2IrO_4, das sehr wahrscheinlich die gleiche Struktur besitzt, müssen die antiferromagnetischen Kopplungen im Ba_2RhO_4 schwächer sein, denn die Suszeptibilität der Iridiumverbindung ist im gesamten Temperaturbereich sehr niedrig und temperaturunabhängig und zeigt keine Andeutung eines Neélpunktes.

IV. Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode an Pulvern durchgeführt. Mit Ausnahme der Blei-Iridium- und der Blei-Rutheniumverbindung wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gemessen.
Da es bei Messungen an Pulvern nie ganz gelingt, Uebergangswiderstände auszuschalten, geben die Werte nur ein Bild von der Größenordnung der Leitfähigkeit. Die Messungen erlauben aber, ähnliche Verbindungen zu vergleichen, deren Leitfähigkeit mit der gleichen Apparatur bestimmt wurde.
Die Leitfähigkeiten folgender Verbindungen wurden gemessen:

1. $Pb_2Ir_2O_{6,7}$, $Pb_2Ru_2O_{6+x}$

Die Leitfähigkeiten bei Zimmertemperatur betragen für $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ $\sigma \sim 35\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ und für $Pb_2Ru_2O_{6+x}$ $\sigma \sim 1oo\ \Omega^{-1}cm^{-1}$. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit konnte nicht bestimmt werden, da die gemessenen Widerstände nur ca. o,o1 Ω betrugen und eventuelle Aenderungen innerhalb der Meßgenauigkeit der vorhandenen Apparatur lagen.

2. Li_8IrO_6 ; Ba_2IrO_4 , $Ba_2IrO_{4,5}$, Ba_2RhO_4 , $BaRhO_3$

Li_8IrO_6 besitzt mit $\sigma \sim 4.1o^{-9}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ eine außerordentlich geringe Leitfähigkeit und ist somit praktisch ein Isolator. Dies ist aufgrund der Struktur verständlich, denn zwischen den isolierten IrO_6-Oktaedern mit einem Ir-Ir-Abstand von 5,39 Å (s.S. 14) ist ein Elektronenübergang sehr erschwert.

Die untersuchten Bariumverbindungen sind Halbleiter, ihre Leitfähigkeit liegt mit $1o^{-3}$ bis $1o^{-4}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ in der gleichen Größenordnung wie sie auch von Rodi[11] für Li_2IrO_3 gefunden wurde.

Verbindung	Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur $\left[\Omega^{-1}cm^{-1}\right]$
$Ba_2IrO_{4,5}$	$1,o.1o^{-4}$
Ba_2IrO_4	$4,o.1o^{-4}$
Ba_2RhO_4	$7,4.1o^{-3}$
$BaRhO_3$	$3,9.1o^{-3}$

Die Logarithmen der spezifischen Leitfähigkeiten sind in Abb. 19 gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Meßpunkte liegen auf den für Halbleiter typischen Geraden.

Die aus den Steigungen berechneten Aktivierungsenergien

$$\Delta E = o,198.1o^{-3}\ \frac{\Delta \log \sigma}{\Delta\ 1/T} \qquad [eV]$$

sind in Tabelle 2o angegeben.

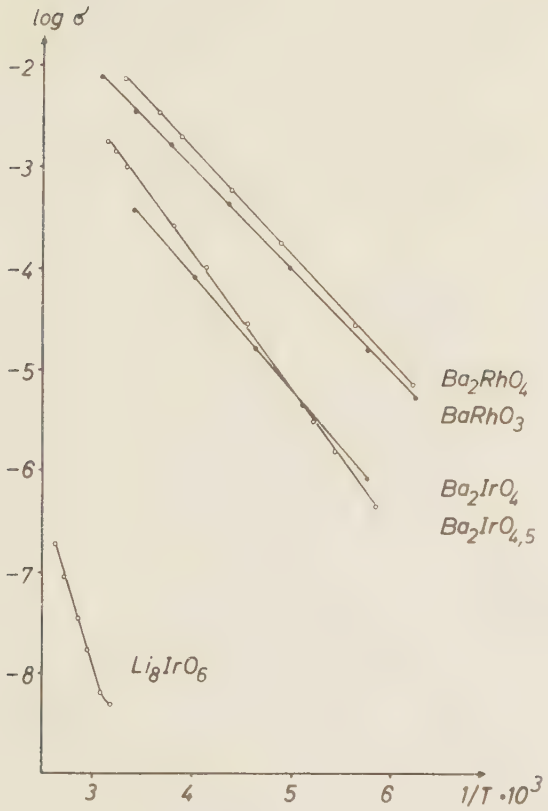


Abbildung 19 : Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einiger ternärer Iridium- und Rhodiumoxide

Tabelle 2o Aktivierungsenergien ΔE [eV]

Verbindung	ΔE
Li_8IrO_6	o,68
$Ba_2IrO_{4,5}$	o,28
Ba_2IrO_4	o,21
Ba_2RhO_4	o,2o
$BaRhO_3$	o,21

Zum Abschluß seien in der folgenden Tabelle die an IrO_2 und ternären Iridiumoxiden bis jetzt gemessenen Leitfähigkeiten bei Zimmertemperatur zusammengestellt.

Tabelle 21

Verbindung	$\sigma\left[\Omega^{-1}cm^{-1}\right]$	Leitung
IrO_2	$6.1o^{3}$	metallisch x)
$Pb_2Ir_2O_{6,7}$	$3.5.1o^{1}$	?
$SrIrO_3$	$4.1o^{1}$	metallisch x)
Sr_2IrO_4	$4.1o^{-1}$	Halbleiter x)
Li_2IrO_3	$7.1o^{-4}$	Halbleiter x)
Ba_2IrO_4	$4.1o^{-4}$	Halbleiter
$Ba_2IrO_{4,5}$	$1.1o^{-4}$	Halbleiter
Sr_4IrO_6	$2.1o^{-6}$	Halbleiter x)
Li_8IrO_6	$4.1o^{-9}$	Halbleiter

---

x) Diese Werte wurden von Rodi[11] gemessen.

Die besonderen Verhältnisse bei der Bleiverbindung wurden schon diskutiert (s.S. 4o). Ungeklärt bleibt noch die hohe Leitfähigkeit von $SrIrO_3$, die etwa der der Wolfram- und anderer Metallbronzen $A_x^{II}MeO_3$ entspricht. Für die übrigen Verbindungen gilt, daß mit zunehmender "Verdünnung" durch das nicht an der Leitfähigkeit beteiligte Alkali- oder Erdalkali-Ion der Elektronenübergang zwischen den Ir-Ionen erschwert wird.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Ausgangsverbindungen

Die Oxide IrO_2, RuO_2 und Rh_2O_3 wurden von der Firma Degussa bezogen. Einige IrO_2-Präparate wurden durch 5-bis 6-stündige Oxydation von $IrCl_3$ (Degussa) im Sauerstoffstrom bei zunächst 600, dann 1000°C dargestellt.

Bi_2O_3 wurde wie folgt erhalten:
Basisches Wismutnitrat p.a. (Riedel de Häen) wurde in 500 ml dest. Wasser, das mit 20 ml konz. HNO_3 angesäuert war, gelöst. Nach Zugabe von 100 ml 3m Urotropinlösung wurde zum Sieden erhitzt. Dabei fiel $Bi(OH)_3$ als weißer, kristalliner Niederschlag aus. Überschüssiges Urotropin wurde durch Kochen entfernt. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser mehrmals gewaschen, abgesaugt und bei 130°C getrocknet. Das Hydroxid wurde unter mehrmaligem Verreiben in einer Pt-Schale bei 600° 48 Stunden lang zu Bi_2O_3 verglüht.
Zur Darstellung von Li_2O wurde LiOH p.a. im Oelpumpenvakuum über P_2O_5 entwässert. Dabei wurde zunächst 24 Stunden auf 600°, dann einige Stunden auf 800° erhitzt.
CeO_2 wurde durch Zersetzung von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ an Luft bei 500° erhalten.
Die anderen Ausgangssubstanzen, die zur Darstellung der Verbindungen notwendig waren, waren p.a. Präparate der Firmen Merck, Riedel de Häen und Fluka.

II. Analyse der Verbindungen

1) Bei den Erdalkaliiridaten und -rhodaten wurde jeweils dieselbe Methode verwendet: Die Verbindung wurde im Wasserstoffstrom zwischen 700 und 1000°C reduziert, das Erdalkalioxid mit verdünnter HCl gelöst und das zurückbleibende Edelmetall in einen A_2-Filtertiegel abfiltriert, bei 120° getrocknet und gewogen. Calcium wurde komplexometrisch titriert. Barium und Strontium wurden als $BaSO_4$

bzw. $SrSO_4$ gefällt.

Tabelle 22

Verbindung	Einwaage [mg]	Auswaage Ir bzw. Rh [mg]	Verbrauch n/1o Komplexon bzw. Auswaage $BaSO_4$ oder $SrSO_4$ [mg]	% Ir bzw. Rh gef.	ber.	%Erdalkali gef.	ber.
Ca_2IrO_4	224,2	127,9	12,9 ml	57,o	57,13	23,1	
	24o,9	138,o	14,23 ml	57,4		23,75	23,83
$SrIrO_3$	137,2	8o,9	77,2	58,9	58,63	26,8	26,73
	18o,7	1o9,2	97,o	57,9		25,6	
Ba_2IrO_4	2o1,7	74,5	168,7	36,94	36,22	49,22	51,8o
	243,2	89,8	2o2,1	36,95		49,91	
$Ba_2IrO_{4,5}$	136,8	48,7	115,3	35,59	35,65	49,59	51,oo
	1o5,5	37,6	88,6	35,65		49,44	
Ba_2RhO_4	1o5,2	25,3	1o9,1	24,o5	23,3o	61,o2	62,23
	14o,4	33,9	143,4	24,1o		6o,27	

2) Die Bestimmung von Ir und Pb in $Pb_2Ir_2O_{6,7}$ wurde auf die schon im allgemeinen Teil besprochenen Methoden durchgeführt.

Methode 1 : Reduktion der Verbindung im H_2-Strom, Auswaschen mit verdünnter HNO_3, Auswaage des Ir als Metall, Pb in der Lösung komplexometrisch titriert.

Methode 2 : Die Probe wurde mit der zehnfachen Menge NaCl vermischt und im Cl_2-Strom bei $6oo^o$ aufgeschlossen. Blei wurde in einer KOH-Vorlage aufgefangen und als $PbSO_4$ bestimmt. Das während des Aufschlusses entstandene Na_2IrCl_6 wurde im H_2-Strom reduziert und Ir als Metall gewogen.

Tabelle 23

	Einwaage [mg]	Auswaage Ir [mg]	Verbrauch n/1o Komplexon [ml] bzw. Auswaage $PbSO_4$ [mg]	% Ir gef.	% Pb gef.
1. Methode	144,5	63,9	3,18 ml	44,2	45,5
	1o3,1	43,6		42,2	
2. Methode	83,4	34,8		41,7	
	125,5	52,9	87,4 mg	42,2	47,6

Zur Sauerstoffbestimmung wurde eine sonst für organische Wasserstoffanalysen verwendete Apparatur benützt. Das Schiffchen mit der Probe wurde rasch in ein mit H_2 gespültes trockenes Quarzrohr eingebracht. Es wurde eine weitere halbe Stunde mit H_2 gespült und eventuell noch vorhandene Feuchtigkeit im Inneren des Rohres mit einem Föhn ausgetrieben. Dann wurde die Substanz 1h lang auf 95o°C erhitzt. An kalten Stellen des Rohres waren schon nach wenigen Minuten bei der Reduktion gebildete Wassertröpfchen zu sehen. Diese wurden mit dem Föhn in ein mit $MgClO_4$ gefülltes Absorptionsröhrchen übergetrieben und das Röhrchen auf einer Halbmikrowaage ausgewogen. Hinter dem Absorptionsrohr war noch ein zweites mit $MgClO_4$ gefülltes Schutzrohr angebracht, um Feuchtigkeit von außen abzuhalten.

Tabelle 24

Einwaage [mg]	Auswaage [mg]	% O_2
72,16	9,66	11,9o
77,48	1o,13	11,62
41,72	5,6o	11,93
44,o4	5,89	11,89

3) Zur Bestimmung der Zusammensetzung der kubischen Verbindung im System IrO_2-Bi_2O_3 wurden verschiedene Präparate mit verdünnter HNO_3 versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der gelöste überschüssige Anteil Bi_2O_3 durch Titration mit Komplexon mit Brenzkatechinviolett als Indikator bestimmt. Nach der Titration wurden die unlöslichen Verbindungen abfiltriert und davon Zählrohraufnahmen angefertigt. Sie ergaben ausnahmslos die reine kubische Verbindung.

Tabelle 25

Präparat	Einwaage [mg]	Verbrauch n/1o Komplexon [ml]	Verhältnis IrO_2:Bi_2O_3 im Rückstand
$IrO_2 . 1/2Bi_2O_3$	68,2	kein Verbrauch	
$IrO_2 . Bi_2O_3$	88,7	1,o4	1 : o,6o
	13o,3	1,52	1 : o,59$_4$
$IrO_2 . 2\ Bi_2O_3$ I	49,2	1,21	1 : o,58
	123,3	3,o4	1 : o,57$_8$
$IrO_2 . 2\ Bi_2O_3$ II	39,2	o,95	1 : o,6o$_1$
	131,8	3,22	1 : o,59$\frac{1}{4}$

III. Dichtebestimmung

Zur pyknometrischen Dichtemessung wurde ein etwa 3 ml fassendes Pyknometer verwendet, dessen genaues Volumen durch Eichung mit Wasser bekannt war. Die Dichte des als Benetzungsflüssigkeit verwendeten n-Oktans war ebenfalls bestimmt. Die Temperatur wurde mit einem Thermostaten auf 22°C konstant gehalten. Die Dichte berechnet sich nach

$$\rho_{pyk.} = \frac{m_{Subst.}}{V_{Subst.}} \quad \left[g/cm^3\right]$$

wobei $m_{Subst.}$ = Masse der eingewogenen Substanz

$V_{Subst.}$ = Volumen der Substanz ist.

Das Substanzvolumen läßt sich aus der Differenz von Pyknometer- und Oktanvolumen berechnen.

Die zum Vergleich angeführten Röntgendichten berechnen sich nach der Formel

$$\rho_{Rö.} = \frac{n.MG}{V.N_L} \quad \left[g/cm^3\right]$$

Dabei bedeuten MG = Molekulargewicht

n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

V = Volumen der Elementarzelle ($Å^3$)

N_L = Loschmidtsche Zahl

IV. Magnetische Messungen

1. Durchführung der Messungen

Die Messungen wurden nach der Zylindermethode von Gouy durchgeführt. Die pulverförmigen Präparate wurden unter Oelpumpenvakuum in Glasröhrchen von 2,5-3,o mm Durchmesser und mindestens 18 cm Länge eingefüllt und abgeschmolzen. Durch minutenlanges "Hüpfenlassen" der gefüllten Röhrchen wurde versucht, eine möglichst gleichmäßige Packungsdichte zu erzeugen. Die Füllhöhe betrug mindestens 14 cm.

Zur Korrektur der erhaltenen Werte wurde der Magnetismus der leeren evakuierten Röhrchen im gesamten Temperaturbereich der Messungen bestimmt. Der Meßbereich erstreckte sich von -19o bis +18o°C. In diesem Bereich wurden Temperatur und scheinbare Gewichtsänderungen kontinuierlich von einem Schreiber registriert[38]. Die Auswertung geschah im allgemeinen in Intervallen von 2o°C.

Zur Feststellung von Feldstärkenabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten wurden die Messungen bei drei verschiedenen Feldstärken durchgeführt. Wo sich eine Feldstärkenabhängigkeit zeigte, wurden die Substanzen häufig nochmals bei 4 Feldstärken gemessen,

um die Extrapolation auf unendliche Feldstärke genauer zu ermöglichen.

Für die bei tiefen Temperaturen schwach ferromagnetischen Verbindungen $CaIrO_3$ und $BaIrO_3$ sind in Abb. 2o und 21 die gemessenen Suszeptibilitäten gegen $1/H_{max}$ aufgetragen (siehe dazu im Allgemeinen Teil S. 75).

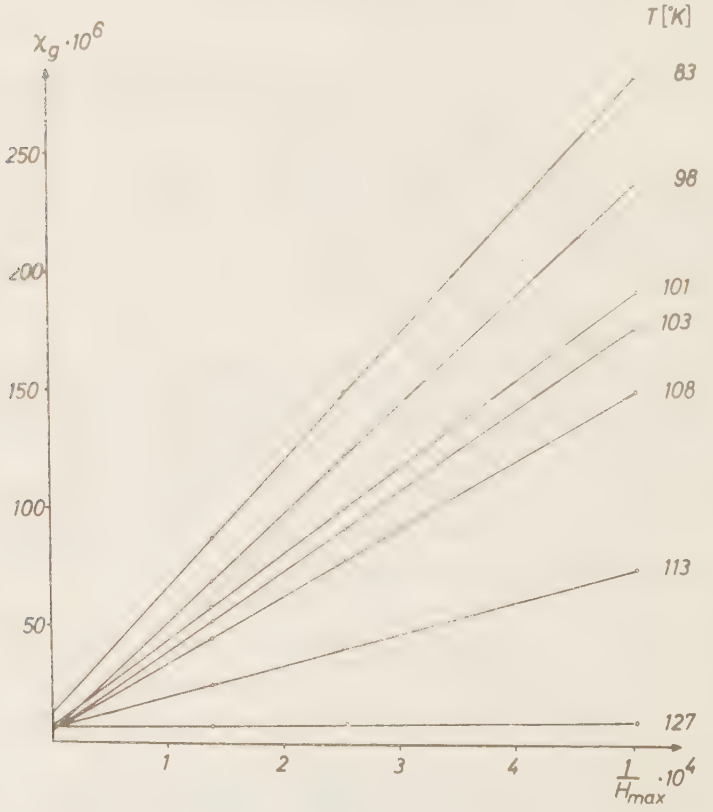


Abbildung 2o : Isothermen im $\chi_g / \frac{1}{H_{max}}$ -Diagramm für $CaIrO_3$

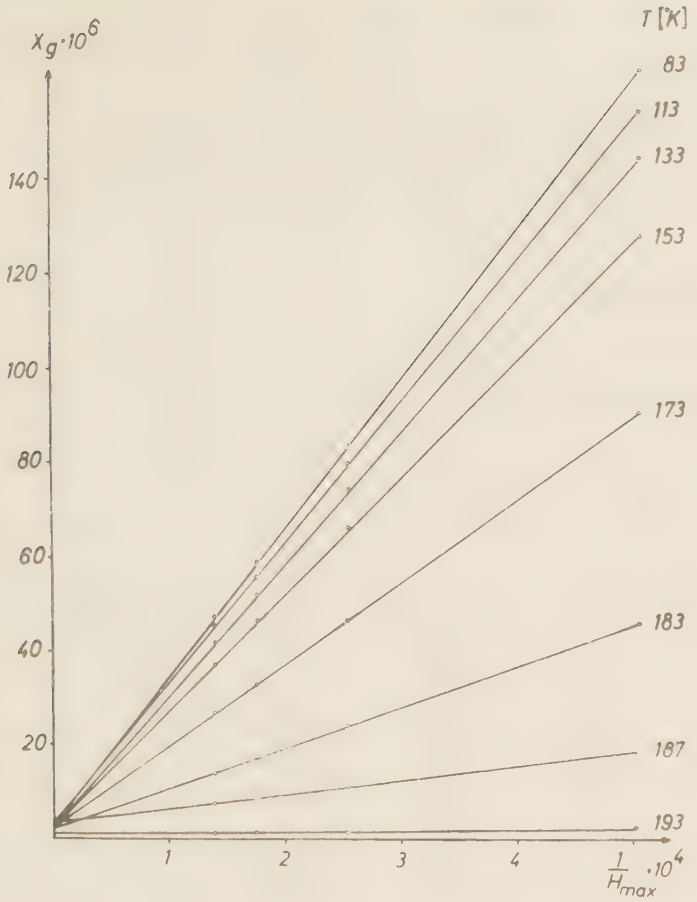


Abbildung 21 : Isothermen im $\chi_g / \frac{1}{H_{max}}$ -Diagramm für $BaIrO_3$

Die Meßdaten wurden nach folgender Gleichung ausgewertet:

$$\chi_g = \frac{2h}{m} \cdot \frac{1}{H'^2_{max.}} \cdot \Delta W \quad [\text{El. stat. Einheiten}]$$

Dabei bedeutet χ_g = Grammsuszeptibilität

h = Füllhöhe in cm

m = Substanzmenge in g

$H'^2_{max} = H^2_{max.}/g$ (g = Erdbeschleunigung,
H = Feldstärke in Gauß)

ΔW = scheinbare Gewichtsänderung in mg

Die Grammsuszeptibilitäten wurden auf ein Gramm-Ion des Edelmetalls umgerechnet, was in den meisten Fällen mit X_{Mol} identisch war. Die Meßwerte wurden schließlich noch mit diamagnetischen Korrekturen[39] versehen, deren Größe schon im allgemeinen Teil angegeben wurde.

2. Meßergebnisse

In den folgenden Tabellen 26a bis o sind die Ergebnisse der magnetischen Messungen zusammengestellt.

Tabelle 26 a) Li_8IrO_6

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
83	7,24	2604	385	1,32
133	5,36	1952	511	
153	4,54	1670	598	1,44
173	4,26	1574	635	
193	3,90	1450	690	1,50
213	3,50	1312	761	
233	3,40	1278	782	1,55
253	3,10	1174	850	
273	3,02	1147	872	
293	2,75	1054	904	1,58
313	2,60	1003	966	
333	2,46	955	1047	1,60
353	2,35	917	1090	
373	2,18	858	1164	1,61
393	2,17	855	1169	
413	2,09	828	1208	1,65
433	2,01	800	1250	
453	1,92	769	1300	1,67

$\Theta \sim -88^o$

Tabelle 26 b) Ca_2IrO_4

T [°K]	χ_g .10^6	$\chi_{Ir(korr)}$ 10^6	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
85	2,57	959	1043	0,81
142	2,37	892	1120	1,01
162	2,32	876	1141	
188	2,29	865	1156	1,15
223	2,24	849	1179	
240	2,22	842	1188	1,28
272	2,14	815	1227	
295	2,08	795	1258	1,37
320	2,01	771	1298	
365	1,93	745	1341	1,48
429	1,83	711	1408	
468	1,78	693	1442	1,62

Tabelle 26 c) $CaIrO_3$

T [°K]	χ_g .10^6	$\chi_{Ir(korr)}$ 10^6	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
133	2,30	719	1390	
153	1,70	551	1813	
173	1,45	481	2080	0,82
193	1,37	459	2175	
213	1,29	436	2295	0,86
233	1,27	434	2300	
253	1,25	428	2335	0,93
273	1,23	419	2380	
293	1,22	416	2400	0,99
313	1,19	408	2447	
333	1,17	402	2490	1,04
353	1,15	397	2520	
373	1,13	391	2560	1,08
393	1,13	391	2560	
413	1,12	388	2575	1,14
433	1,12	388	2575	
453	1,12	388	2575	1,19

Unterhalb 133°K waren die Suszeptibilitäten stark feldstärkenabhängig.

Tabelle 26 d) Ba_2IrO_4

Die Suszeptibilitäten sind temperaturunabhängig.

$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
0,108	199	5012	0,69 bei 293°K

Tabelle 26 e) $BaIrO_3$

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
193	1,15	531	1980	
203	0,83	413	2420	
213	0,77	387	2540	0,82
233	0,74	376	2660	
253	0,72	368	2720	0,87
273	0,68	353	2830	
293	0,65	342	2920	0,90
313	0,62	331	3020	
333	0,60	323	3100	0,93
373	0,58	315	3180	
393	0,56	308	3240	0,99
413	0,56	308	2340	
433	0,56	308	3240	
453	0,55	304	3290	1,02

Unterhalb 193°K waren die Suszeptibilitäten stark feldstärkenabhängig.

Tabelle 26 f) $Ba_2LaIrO_{5,5}$

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
83	1,29	1087	920	0,85
133	1,24	1052	950	
153	1,20	1024	975	1,12
193	1,09	947	1056	
213	1,06	925	1080	1,26
233	1,05	919	1088	
253	1,02	898	1112	1,35
273	0,977	867	1151	
293	0,961	857	1166	1,42

Fortsetzung von Tabelle 26 f)

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
313	o,938	841	1188	
333	o,928	834	1198	1,5o
353	o,914	824	1212	
373	o,883	8o2	1246	1,55
393	o,883	8o2	1246	
413	o,864	788	1268	1,62
433	o,843	774	129o	
453	o,832	766	13o3	1,68

Tabelle 26 g) Ba_2CeIrO_6

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
83	1,28o	1o82	924	o,85
133	1,11o	962	1o39	
153	1,o55	923	1o83	1,o7
173	1,ooo	882	1134	
193	o,965	86o	1163	1,16
213	o,885	8o4	1244	
253	o,84o	772	1295	1,25
273	o,81o	752	133o	
293	o,79o	737	1357	1,32
313	o,765	719	1391	
333	o,73o	695	1439	1,37
353	o,72o	688	1453	
373	o,7o5	676	1479	1,43
393	o,695	669	1495	
453	o,625	62o	1613	1,51

Tabelle 26 h) $Pb_2Ir_2O_{6,7}$

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
81	o,78	453,3	22o6	o,54
113	o,68	4o7,7	2453	
133	o,67	4o3,5	25o9	o,66
153	o,61	375,o	266o	
173	o,6o	371,2	2695	o,72
193	o,58	366,2	276o	

Fortsetzung von Tabelle 26 h)

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
213	o,55	348,5	287o	o,78
233	o,54	344,5	29oo	
253	o,53	339,4	2946	o,83
273	o,51	33o,o	3o3o	
293	o,5o	325,7	3o7o	o,88
313	o,5o	325,7	3o7o	
333	o,5o	325,7	3o7o	o,93
353	o,49	321,2	3113	
373	o,45	3o3,o	33oo	o,94
393	o,44	298,4	3351	
413	o,43$_2$	295,o	338o	o,99
433	o,43	294,4	34o1	
453	o,43	294,4	34o1	1,o4

Tabelle 26 i) $Bi_2Ir_2O_7$

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
83	o,34	252	396o	o,41
153	o,335	254	394o	
193	o,335	254	394o	o,63
273	o,35	26o	384o	
293	o,35	26o	384o	o,78
393	o,35	26o	384o	
433	o,35	26o	384o	o,95

Tabelle 26 j) Ba_3IrO_6

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
83	5,57	4o83	244	1,65
113	5,2o	3818	261	
133	4,7o	3473	288	1,93
153	4,31	3198	313	
173	3,96	2951	334	2,o3
193	3,69	2763	362	
213	3,48	2618	379	2,12
233	3,25	2456	4o8	
253	3,o5	2314	432	2,17
273	2,92	2273	442	

Fortsetzung von Tabelle 26 j)

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
293	2,77	2118	472	2,24
313	2,72	2o83	48o	
333	2,51	1938	516	2,28
353	2,44	1888	53o	
373	2,35	1824	547	2,34
393	2,3o	179o	558	
413	2,2o	1719	582	2,39
433	2,1o	165o	6o5	
453	2,o6	1621	616	2,43

Tabelle 26 k) Sr_3IrO_6

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
253	4,o2	234o	427	2,19
273	3,67	2147	465	
293	3,51	2o6o	485	2,21
313	3,29	194o	515	
333	3,13	1852	539	2,23
353	3,o2	1789	559	
373	2,82	1679	595	2,24
393	2,75	1642	6o8	
413	2,66	1592	627	2,29
433	2,56	1537	651	
453	2,46	1482	674	2,33

Tabelle 26 l) $Ba_2IrO_{4,5}$

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
81	5,oo	2836	353	1,36
113	4,36	2491	4o2	
133	3,92	2251	444	1,56
153	3,72	2146	466	
173	3,44	1996	5o1	1,67
193	3,14	1834	545	
213	3,o2	1769	566	1,75
233	2,84	1671	598	
253	2,75	1622	617	1,82
273	2,56	1521	657	

Fortsetzung von Tabelle 26 l)

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Ir(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Ir}$	μ_{eff} [BM.]
293	2,48	1476	678	1,87
313	2,34	14o1	714	
333	2,24	1349	743	1,9o
353	2,16	13o6	766	
373	2,o6	1251	8oo	1,94
393	2,o4	1241	8o6	
413	1,97	12o3	831	2,oo
433	1,9o	1165	858	
453	1,84	1131	884	2,o4

Tabelle 26 m) $BaRhO_3$

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Rh(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Rh}$	μ_{eff} [BM.]
83	o,87o	337	296o	o,48
113	o,855	332	3o1o	
173	o,785	312	32oo	
193	o,756	3o2	331o	o,68
273	o,747	3o1	332o	
293	o,743	3oo	333o	o,84
373	o,715	292	342o	
393	o,715	292	342o	
453	o,698	288	347o	1,o3

Tabelle 26 n) Ba_2RhO_4

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Rh(korr)} 10^6$	$1/\chi_{Rh}$	μ_{eff} [BM.]
83	o,35	284	362o	o,44
163	o,53	364	2742	
173	o,555	375	2665	o,72
193	o,6o	395	253o	
233	o,75	461	2165	
253	o,82	492	2o3o	1,oo
273	o,87	514	1945	
293	o,93	541	185o	1,13
313	o,96	553	18o5	
373	1,o75	6o5	1655	
393	1,o8	6o6	1645	
453	1,16	642	156o	1,53

Tabelle 26 o) $Bi_2Ru_2O_7$

T [°K]	$\chi_g \cdot 1o^6$	$\chi_{Ru(korr)} 1o^6$	$1/\chi_{Ru}$	μ_{eff} [BM.]
83	o,58	297	336o	o,45
193	o,54	285	351o	
253	o,58	297	336o	o,78
273	o,59	3oo	333o	
293	o,59	3oo	333o	o,85
373	o,61	31o	322o	
393	o,62	313	318o	
453	o,64	321	312o	1,o8

V. Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in der Spindelpresse nach Rodi[11] durchgeführt.

Dabei befindet sich die Substanz in einem Porzellanzylinder zwischen zwei Stahlstempeln. Diese werden über ein Gewinde im umgebenden Stahlgehäuse so fest wie möglich gegeneinander geschraubt. Der eine Stempel ist innen hohl. Mit Hilfe eines von außen zugeführten Thermoelementes kann so die Temperatur in unmittelbarer Nähe der Substanz gemessen werden. Die Meßzelle befindet sich in einem Glasgefäß, das entweder mit flüssiger Luft gekühlt oder in einem Oelbad erwärmt wird.

Der Widerstand der Präparate wird mit einer Wheatstone'schen Brücke gemessen. (Leitfähigkeitsmessgerät LBR der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim.) Die Frequenz des Meßstroms beträgt 5o oder 3ooo Hz.

Die Auswertung der Messungen erfolgt nach der Gleichung:

$$\sigma = \frac{1}{\varrho} = \frac{h}{R.q}$$

wobei σ = spezifische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1}cm^{-1}$

ϱ = spezifischer Widerstand in Ω cm

l = Höhe der Substanz zwischen den Stempeln in cm

R Widerstand in Ω

q = Querschnitt des Zylinders in cm^2 ist.

Der Querschnitt betrug o,3o2 cm^2, die Substanzhöhe war ca. o,3 - o,5 cm.

In der folgenden Tabelle sind die Leitfähigkeiten der untersuchten Verbindungen für einige Temperaturen zusammengestellt. (Es wurden jeweils sehr viel mehr Meßpunkte aufgenommen, davon sind aber hier nur einige in größeren Temperaturintervallen angegeben.)

Tabelle 27

	T[°K]	$\sigma\left[\Omega^{-1}cm^{-1}\right]$		T[°K]	$\sigma\left[\Omega^{-1}cm^{-1}\right]$
$Pb_2Ir_2O_{6,7}$	3oo	35,8	$Ba_2IrO_{4,5}$	184	$1,55.1o^{-6}$
				212	$2,96.1o^{-5}$
$Pb_2Ru_2O_7$	3oo	1oo		24o	$1,o7.1o^{-4}$
				26o	$2,88.1o^{-4}$
La_2IrO_6	315	$4,73.1o^{-9}$		292	$1,oo.1o^{-4}$
	324	$6,47.1o^{-9}$		317	$1,73.1o^{-4}$
	338	$1,64.1o^{-8}$		342	$3,54.1o^{-3}$
	349	$3,4o.1o^{-8}$		355	$5,48.1o^{-3}$
	365	$8,95.1o^{-8}$	Ba_2RhO_4	161	$7,24.1o^{-6}$
	381	$1,92.1o^{-7}$		178	$2,51.1o^{-5}$
				2o3	$1,78.1o^{-4}$
Ba_2IrO_4	173	$8,34.1o^{-7}$		226	$6,o2.1o^{-4}$
	196	$4,5o.1o^{-6}$		257	$2,o4.1o^{-3}$
	215	$1,61.1o^{-5}$		272	$3,63.1o^{-3}$
	247	$8,2o.1o^{-5}$		3oo	$7,4o.1o^{-3}$
	292	$4,o2.1o^{-4}$			
	329	$6,7o.1o^{-4}$			
	373	$1,81.1o^{-3}$			

Fortsetzung von Tabelle 27

	T[°K]	σ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]
$BaRhO_3$	16o	$5,34.1o^{-6}$
	173	$1,61.1o^{-5}$
	2oo	$1,13.1o^{-4}$
	228	$4,78.1o^{-4}$
	263	$1,74.1o^{-3}$
	293	$3,92.1o^{-3}$
	324	$8,oo.1o^{-3}$

D. LITERATURVERZEICHNIS

1) J. J. Randall, L. Katz, R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 79, 266 (1957)

2) J. J. Randall, R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 81, 2629 (1959)

3) L. Katz , R. Ward, Acta Cryst., 12, 519 (1959)

4) P. C. Donohue, L. Katz, R. Ward, Inorg. Chem. 4, 3o6 (1965)

5) L. Katz, R. Ward, Inorg. Chem. 3, 2o5 (1964)

6) G. Riess, Dissertation, Karlsruhe (196o)

7) B. Seubert, Dissertation, Karlsruhe (1964)

8) R. Scholder, H. Gläser, Z. anorg. allg. Chem. 327, 19 (1964)

9) G. Mühling, Dissertation, Karlsruhe (1962)

1o) D. Babel, F. Rodi, Z. anorg. allg. Chem. 336, 18 (1965)

11) F. Rodi, Dissertation, Tübingen (1963)

12) J. J. Scheer, A. E. van Arkel, R. D. Heyding, J. Chem. 33, 683 (1955)

13) M. C. Montmory, F. Bertaut, Comp. Rend. 252, 4171 (1961)

14) J. J. Scheer, Vortrag Int. Kongress f. reine und angew. Chemie XVII

15) R. Schenk, F. Finkener, Ber. 75, 1962 (1942)

16) W. Rüdorff, B. Reuter, Z. anorg. allg. Chem. 253, 194 (1947)

17) F. Bertaut, F. Forrat, M. Montmory, Comp. Rend. 249, 829(1959)

18) Gmelin Handbuch d. anorg. Ch. Band 67, Verlag Chemie (1939)

19) L. McDaniel, S. J. Schneider, J. Res. of the Nat. Bur. Stand. 71A, 119 (1967)

2o) M. Trömel, J. Hauck, Z. Naturforsch. 23b, 11o (1968)

21) G. Blasse, Z. anorg. allg. Chem. 331, 44 (1964)

22) S. Kemmler-Sack, E. Stumpp, W. Rüdorff, H. Erfurth, Z. anorg. allg. Chem. 287, 354 (1967)

23) R. Burbank, H. Evans, Acta Cryst. 1, 33o (1948)

24) H. Hoekstra, S. Siegel, Inorg. Chem. 7, 141 (1968)

25) G. Gattow, H. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. 324, 287 (1963)

26) G. Gattow, H. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. 318, 176 (1962)

27) F. Brisse, O. Knop, Acta Cryst. 21A, 44 (1966)

28) F. Jona, G. Shirane, R. Pepinski, Phys. Rev. 98, 9o3 (1955)

29) A. F. Wells, Structural Inorg. Chem. 3. Auflage, Oxford and Clarendon Press (1962), 478

3o) D. Babel, W. Rüdorff, R. Tschöpp, Z. anorg. allg. Chem. 347, 282 (1966)

31) W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, Oak Ridge Laboratory Report ORNL-TM-3o5 (ORFLS) (1962)

32) International Tables for X-Ray Cristallography III, 2o4 (1962)

33) K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer-Verlag (1958)

34) D. Babel, Z. anorg. allg. Chem. 336, 2oo (1965)

35) M. Trömel, Naturwissenschaften 52, 492 (1965)

36) B. Figgis, J. inorg. nucl. Chem. 8, 476 (1958)

37) M. Kotani, J. Lewis, J. Phys. Soc. Japan. 4, 293 (1948)

38) D. Babel, D. Greifeneder, Z. Chem. Ing. Technik, 39, 812 (1967)

39) P. W. Selwood, Magnetochemistry, 2. Auflage, New York, London (1956)

4o) W. Rüdorff, J. Kändler, D. Babel, Z. anorg. allg. Chem. 317, 261 (1962)

41) R. M. Bozorth, Phys. Rev. Letters 1, 362 (1958)

LEBENSLAUF

Am 12. Februar 1941 wurde ich als Tochter des Kaufmanns Oskar Tschöpp und seiner Frau Gertrude, geb. Schwabl, in Wien geboren.

Im Herbst 1947 betrat ich dort die Volksschule. Ab 1951 besuchte ich das Mädchen-Realgymnasium Wien XIX. Nach der Reifeprüfung im Frühjahr 1959 begann ich im Wintersemester 1959/60 an der Universität Wien mit dem Studium der Chemie. Im Wintersemester 1962/63 kam ich an die Universität in Tübingen, wo ich im März 1963 die Diplom-Vorprüfung, im November 1964 die Diplom-Hauptprüfung ablegte. Die Diplomarbeit entstand in der Zeit von Januar bis August 1965, die Doktorarbeit "Untersuchungen an ternären Iridiumoxiden" in der Zeit von November 1965 bis April 1968 unter der Anleitung von Professor Dr. Walter Rüdorff.

Seit Juni 1965 bin ich im Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie als Unterrichtsassistentin tätig. Ab Mai 1966 wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle betraut.

Ich bin seit Dezember 1966 mit Dr. Harald Kornelson verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herrn Professoren:

E. Bayer , J. W. Breitenbach , A. Brukl , F. Hecht, G. Kortüm , Eu. Müller , H. Nowotny , K. Prachar , W. Rüdorff , E. Schäfer, F. Wessely.